

**Univerzita Karlova v Praze**  
**Přírodovědecká Fakulta**  
**Ústav pro životní prostředí**  
**Akademie věd ČR**  
**Ústav makromolekulární chemie**

**Využití obnovitelných a recyklovatelných surovin pro přípravu nových  
polymerních materiálů**  
**Application of renewable and recyclable raw materials for preparation  
of new polymers**

Pavel Horák

Květen 2012

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, na něž se v práci odkazuji nebo jsem je v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Zároveň prohlašuji, že tištěná verze této práce je totožná s elektronickou verzí vloženou do Studijního informačního systému (SIS).

V Praze dne

.....

Pavel Horák

## Poděkování

Rád bych poděkoval především vedoucímu této práce, Ing. Hynku Benešovi, Ph.D. z Ústavu makromolekulární chemie AV ČR za cenné připomínky, ochotu, čas a trpělivost věnovanou mému snažení při psaní této práce. Díky patří také Markétě Karbusické za některá analytická stanovení týkající se recyklovaných polyolů a jejich produktů, stejně jako pracovníkům dalších oddělení Ústavu. Poděkování patří také Ing. Libuši Benešové, CSc. a Mgr. Jitce Slabé, bez nichž bych se k tomuto tématu nedostal.

Diplomová práce je součástí řešeného grantového projektu Ministerstva průmyslu a obchodu ČR č.: 2A-2TP1/135, „Nové polyfunkční hybridní polymery z obnovitelných a recyklovatelných surovin s možností uplatnění enzymových katalyzátorů a nanočástic“.

## Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá optimalizací recyklace měkké polyurethanové pěny za použití přírodních polyolů na bázi řepkového a rybího oleje a zkoumá použití získaného polyolového produktu při přípravě nových polyurethanových materiálů.

Depolymerační experimenty ukázaly, že oba testované přírodní oleje (řepkový a rybí) lze použít jako účinné reagenty pro recyklaci polyurethanu. Reakční podmínky rozkladu byly optimalizovány na modelové měkké polyurethanové pění a úspěšně aplikovány na reálné odpadní polyurethanové pění. Depolymerací lze získat jednofázové nízkoviskózní (do 1500 mPa.s) kapalné polyolové produkty o obsahu hydroxylových skupin cca 3 mmol/g, které lze dále použít k přípravě nových polyurethanových materiálů.

První aplikací bylo využití těchto polyolů v pěnových polyurethanových systémech. Optimalizací receptury byla připravena nízkohustotní polotvrdá pěna se stoprocentním obsahem recyklovaného polyolu. Tyto pěny odpovídají svými vlastnostmi komerčně dostupným výplňovým pěnám.

Pro přípravu homogenního kompaktního polyurethanového materiálu na bázi recyklovaných polyolů bylo nutné do systému přidat vhodné rozpouštědlo, čímž se omezil rozsah možných aplikací. Proto byly tyto systémy testovány spíše za účelem studia vytvrzovací polyadiční reakce a následných vlastností materiálu. V těchto testech pak byla vzájemně porovnána reaktivita obou použitých olejů.

## Abstract

This thesis deals with optimalization of flexible polyurethane foam recycling with using of natural polyols based on rapeseed oil and fish oil and it explores applications of depolymerized polyol product by formulations of new polyurethane materials.

The experiments of depolymerization showed that both tested natural oil (rapeseed oil and fish oil) can be used as effective reagents for polyurethane recycling. Reaction conditions of depolymerisation were optimised with model flexible polyurethane foam and applied on waste foam from real conditions. Product of the depolymerization is one-phase low viscous (to 1500 mPa.s) liquid polyol with content of hydroxyl groups ca 3 mmol/g. This polyol can be used for polymerisation of new materials.

First application of recycled polyols was formulation of polyurethane foam systems. Through optimising of formula was prepared low-density semirigid foam containing 100 percentage of recycled polyol. Properties of these foams correspond to commercial foams.

To prepare of homogenous cast polyurethane system based on recycled polyols it was necessary to add proper solvent, therefor extent of application has been lowered. On that account the systems were tested for study of polyaddition reaction and for following properties of the material. In these tests, the reactivity of both polyols was mutually compared.

# OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD .....</b>	<b>8</b>
1.1	SYNTÉZA POLYURETHANŮ	8
1.1.1	Výchozí látky	9
1.2	ENVIRONMENTÁLNĚ ŠETRNÉ SUROVINY A POSTUPY PŘI PRODUKCI PUR	10
1.2.1	Polyoly	11
1.2.2	Isokyanáty	11
1.2.3	Biodegradace degradace PUR	13
1.3	RECYKLACE PUR ODPADU	13
1.3.1	Glykolýza	15
1.4	VYUŽITÍ RECYKLÁTŮ	15
1.5	MECHANICKÉ VLASTNOSTI PUR-SÍTÍ	16
1.6	CÍLE PRÁCE	17
<b>2</b>	<b>METODIKA .....</b>	<b>18</b>
2.1	PŘÍPRAVA RECYKLOVANÉHO POLYOLU	18
2.1.1	Materiál	18
2.1.2	Příprava recyklovaného polyolu depolymerací polyurethanové pěny	20
2.1.3	Analytické metody	20
2.2	PŘÍPRAVA NÍZKOHUSTOTNÍCH POLYURETHANOVÝCH PĚN NA BÁZI RECYKLOVANÉHO POLYOLU	23
2.2.1	Materiál	23
2.2.2	Příprava pěn	23
2.2.3	Charakterizace připravených pěn	24
2.3	PŘÍPRAVA KOMPAKTNÍHO PUR	25
2.3.1	Materiál	25
2.3.2	Receptura kompaktního PUR	26
2.3.3	Charakterizace	27
2.3.4	Kinetika polyadiční reakce	28
<b>3</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUSE .....</b>	<b>30</b>
3.1	PŘÍPRAVA RECYKLOVANÝCH POLYOLŮ	30
3.1.1	Měkká PUR pěna	30
3.1.2	Depolymerace PUR3S pomocí polyolu na bázi řepkového oleje	31
3.1.3	Depolymerace PUR3S pomocí polyolu na bázi rybího oleje	34
3.1.4	Depolymerace reálné pěny pomocí polyolu na bázi rybího oleje	38
3.2	PŘÍPRAVA POLOTVRDÝCH PĚN	39
3.2.1	Příprava experimentálních pěn	39
3.2.2	Příprava pěn pro tlakové zkoušky	43
3.2.3	Další charakterizace připravených pěn	44
3.3	PŘÍPRAVA KOMPAKTNÍ POLYURETHANOVÉ SÍTĚ	50
3.3.1	Optimalizace přípravy kompaktních PUR sítí	50
3.3.2	Kinetika polyadiční reakce	51
3.3.3	Charakterizace PUR sítě	54

<b>4</b>	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>57</b>
	<b>SEZNAM ZDROJŮ: .....</b>	<b>59</b>
	<b>SEZNAM ZKRATEK: .....</b>	<b>63</b>
	<b>SEZNAM TABULEK: .....</b>	<b>64</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ: .....</b>	<b>65</b>
	<b>SEZNAM PŘÍLOH: .....</b>	<b>67</b>

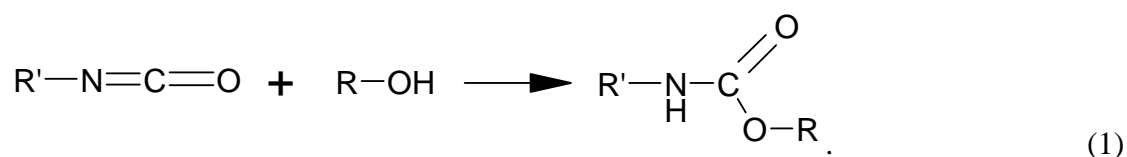
# 1 Úvod

V roce 1937 [1] byla Otto Bayerem v Německu uveřejněna a patentována práce zaměřená na přípravu polyurethanů (PUR). Polyadiční proces, během něž vznikají vysokomolekulární řetězce a sítě, byl ze začátku používán na omezené množství aplikací, např. na nátěry či měkké pěny. Rozšíření využití a množství aplikací bylo možné až s komerční dostupností polyisokyanátů, zejména toluendiisokyanátu (TDI), jedné ze dvou základních monomerních složek. Toho bylo v roce 1952 vyrobeno celosvětově méně než 100 tun. Po rozšíření skupiny látek druhé základní monomerní složky – polyfunkčních alkoholů, tzv. polyolů, o polyetherpolyoly bylo v roce 1960 pouze měkké PUR pěny vyrobeno více než 45000 tun. V současnosti, konkrétně v roce 2007 již bylo vyrobeno celkově 15,9 Mt PUR materiálů, z toho 5,1 Mt (32 %) měkkých a 3,7 Mt (23 %) tvrdých pěn. Roční přírůstek produkce PUR materiálů je 3,2 % a na rok 2012 se odhaduje celosvětová výroba cca 18,7 Mt PUR materiálů [2][3][4][5].

Nárůst produkce PUR je dán jejich universálními vlastnostmi, které lze vhodnou volbou vstupních surovin modifikovat v širokém rozmezí. Měkké PUR pěny jsou využívány v nábytkářském průmyslu jako matrace, čalounění apod., v automobilovém průmyslu se využívají hlavně jako pěny do autosedadel nebo filtrů. Polotvrdé pěny se využívají v interiérech automobilů jako kryty či opěrky. Tvrdé pěny našly své uplatnění jako složky sendvičových kompozitů, vyrábějí se z nich desky, kryty apod. Díky svým vlastnostem jsou pěny používány k izolaci tepelné (tvrdé pěny) – jako konstrukční (vysokohustotní) pěny ve stavebnictví či elektrotechnice – i zvukové (absorpční měkké pěny). PUR elastomery se zvýšenou mechanickou odolností se používají jako těsnění, pružiny či v obuvnictví jako podrážky bot. V posledních deseti letech se PUR materiály začínají aplikovat v medicínské technologii, zejm. v kompozitech při přípravě umělých orgánů, kloubů, kostí apod. [6][7][8]

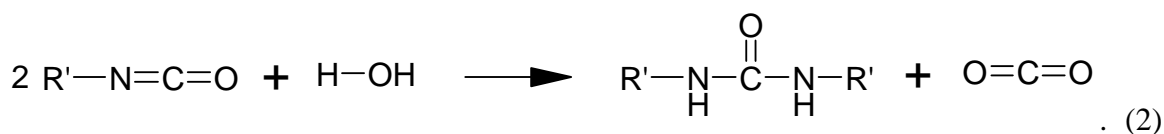
## 1.1 Syntéza polyurethanů

PUR jsou polymery s mnoha vlastnostmi, kterých lze využít, potlačit je či modifikovat výběrem výchozích surovin. Těmi jsou polyoly a polyisokyanáty doplněné o katalyzátory a další aditiva. Základní reakcí je tedy polyadice hydroxylové a isokyanátové skupiny tvořící urethanovou skupinu podle reakce 1:

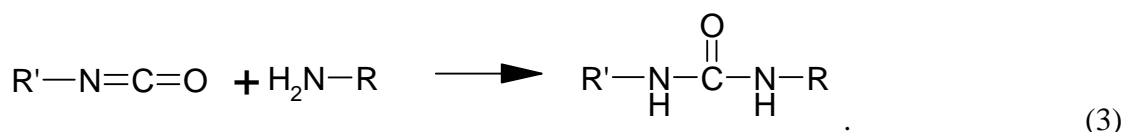




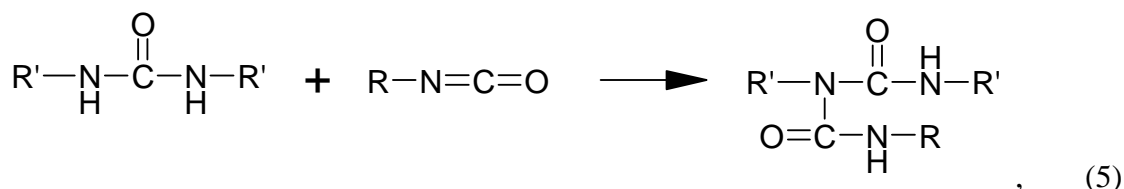
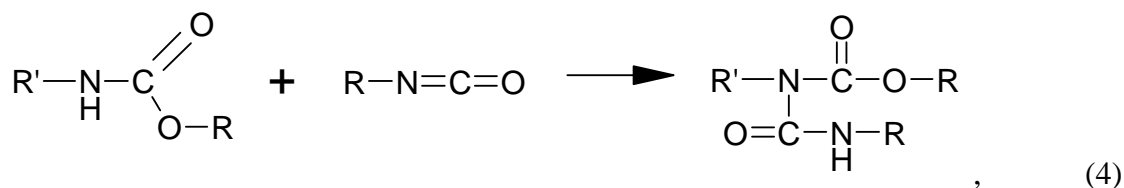
Ta je při tvorbě pěn případně doplněná o reakci (2) isokyanátu s vodou za tvorby rigidních močovinových struktur a uvolněním CO<sub>2</sub>:



Tato reakce je základní vypěňovací reakcí tzv. vodou nadouvaných PUR pěn. U lehčených PUR systémů napěňovaných jiným plynem, než uvolňovaným oxidem uhličitým z reakce 2, je tvorba močovinových struktur nahrazena reakcí isokyanátu s vícefunkčním aminem podle reakce 3:



Při stechiometrickém přebytku isokyanátových skupin vůči hydroxylovým skupinám mohou vznikat další dva typy chemických struktur které přispívají k dalšímu větvení, případně zesíťení vznikajících řetězců. Jedná se o alofanátovou strukturu vznikající reakcí isokyanátu a urethanové vazby (reakce 4) a o biuretovou strukturu jako výsledek reakce isokyanátu a močovinové vazby (reakce 5)



### 1.1.1 Výchozí látky

#### *Isokyanáty*

K přípravě PUR se využívají alifatické a aromatické isokyanáty. Alifatické se vyznačují vyšší odolností proti působení světla a tepla, např. barevná stálost, aromatické jsou výhodnější pro vyšší reaktivitu s hydroxylovými skupinami a pro lepší mechanické vlastnosti vzniklého PUR. [3][9] Isokyanáty jsou základní surovinou od počátku až do současnosti. Jelikož jsou však toxické a při jejich výrobě se používá fosgen, zabývají se některé práce ekologickou přípravou polyurethanů bez isokyanátů. [14]

### ***Polyoly***

Jako polyolová složka byly nejprve využívány hlavně polyesterpolyoly a polyetherpolyoly, oba typy byly vyráběny z fosilních zdrojů. Již v 50. letech však byly testovány přírodní polyoly, zejm. na bázi ricinového oleje, který se vyznačoval nízkou heterogenitou směsi mastných kyselin [3][6].

### ***Katalyzátory***

Při formulaci polyurethanových systémů se využívá dvou typů katalyzátorů. První skupina jsou látky na bázi terciálních aminů, které podporují formaci a vznik močovinových struktur. Používají se tedy hlavně při tvorbě PUR pěn na podporu vypěnění uvedené v reakci (2). Druhou skupinu tvoří látky na bázi kovů, tedy organokovové sloučeniny, příp. kovové soli, zejm. s obsahem cínu. Tyto látky snižují aktivační energii reakce isokyanátu a polyolu za vzniku urethanové skupiny. [3][9]

S ohledem na principy „Zelené chemie“ [10] dochází k využití obnovitelných resp. ekologicky šetrných zdrojů i v oblasti katalyzátorů, a to z důvodu jejich toxicity, zejm. kovových. Místo nich lze využívat různé druhy enzymů, které mají vyšší regioselektivitu, vyšší aktivitu i za neideálních podmínek pro danou reakci, případně nekatalyzují vedlejší reakce. [14]

### ***Aditiva a plniva***

Aditiva látky slouží k ovlivnění výsledných vlastností PUR produktů, případně k ovlivnění probíhající reakce, mimo katalyzátorů. Může se jednat o inhibitory reakce, látky zabraňující stárnutí materiálu či změnám barev, povrchově aktivní látky, nadouvadla, pigmenty apod.

Plniva se využívají zejm. k ovlivnění fyzikálních vlastností PUR materiálu, např. ke zvýšení či snížení hustoty, zvýšení nosnosti nebo ke zlepšení hlukových absorpčních vlastností apod. Takto jsou přidávány inertní anorganické složky, jako např. síran barnatý, uhličitán vápenatý atp. Plniva mají význam také k dosažení nižší spotřeby surovin, které mohou být dražší, než vlastní plnivo, ale jejichž vlastnosti nejsou k funkci materiálu nezbytné. V tomto případě se jako plnivo využívají fyzikálně recyklované, tedy rozemleté plasty, např. zbytky z výroby PUR, PUR odpad apod.

## **1.2 Environmentálně šetrné suroviny a postupy přípravy polyurethanů**

Se stále intenzivnějším využíváním přírodních neobnovitelných zdrojů, zejména ropných produktů, se koncem dvacátého století začaly objevovat práce zabývající se využitím obnovitelných surovin (přírodní oleje, polysacharidy, atp.) pro přípravu PUR, zejm. pak pro

přípravu polyolové složky. [12] V posledních letech je snaha nahradit toxické isokyanátové složky [14] a využít enzymatická katalýzy místo kovových katalyzátorů. [13] Materiály jsou koncipovány jako biodegradabilní pomocí enzymatického štěpení, enzymaticky polymerizované, případně enzymaticky recyklovatelné. [17][18]

### **1.2.1 Polyoly**

Nejvíce používanými polyoly (80 % celosvětové produkce) při přípravě PUR jsou v současnosti stále polyetherpolyoly produkované petrochemickým průmyslem. Již v 50. letech 20. století se však připravovaly a testovaly přírodní polyoly, zejm. na bázi ricinového oleje, který obsahuje jako majoritní část (cca 86 – 92 %) kyselinu ricinolejovou, která má již v surovém stavu kromě dvojných vazeb i sekundární hydroxylovou skupinu na 12. uhlíku. I přes nižší reaktivitu OH-skupiny tedy nebylo nutné tento olej dále upravovat na polyol.

V průběhu 2. poloviny 20. století se postupně zvýšila produkce i dalších rostlinných olejů, zejm. sojového (cca 17 mil. tun/r. 1990), palmového (10,6 mil. tun/r. 1990), řepkového a slunečnicového oleje (oba cca 8 mil. tun/r. 1990) a dále živočišných tuků, kokosového oleje, lněného oleje atd. [20] Tyto oleje a tuky však obsahují mastné kyseliny, které v přirozeném stavu hydroxylovou skupinu neobsahují, a proto je potřeba je z důvodu využití v PUR průmyslu chemicky upravit. To lze provést nejčastěji dvěma způsoby: i) esterifikací či transesterifikací s přebytkem polyolu [21], nebo ii) epoxidací dvojných vazeb nenasyceného uhlovodíkového řetězce mastné kyseliny a následným otevřením vzniklého epoxidového (oxiránového) kruhu reakcí s alkoholy, aminoalkoholy, kyselinami, atd. [22]-[26]

Polyoly na bázi přírodních olejů jsou levným a dostupným zdrojem pro chemický průmysl a zároveň mají další vhodné vlastnosti jak z hlediska ochrany životního prostředí tak dobré vlastnosti materiálové, např. nízkou toxicitu, přirozenou biodegradabilitu, vysokou čistotu prvotní suroviny, termickou stabilitu a kvůli hydrofobním vlastnostem triglyceridů i zvýšenou hydrolytickou stabilitu vyrobených PUR materiálů [51][20]

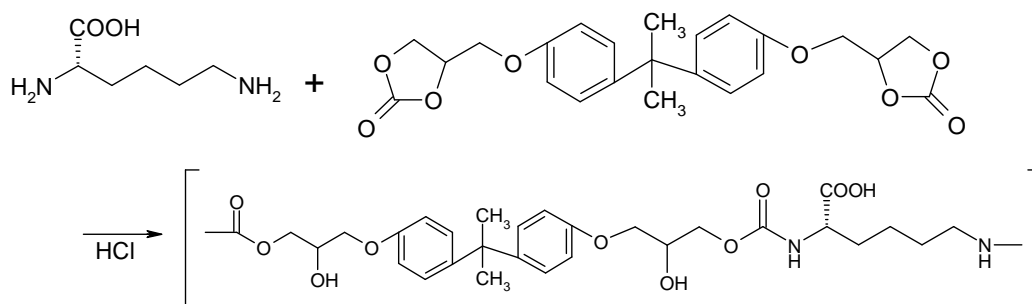
### **1.2.2 Isokyanáty**

Tato práce se zabývá environmentální optimalizací především polyolové složky a její recyklací a znovuvyužitím ve stávajících technologických systémech, avšak důležité je také posouzení k přírodě šetrnějších způsobů použití druhé složky – isokyanátů. Na vlastní zkoumanou recyklaci by způsob přípravy PUR neměl mít zásadní vliv.

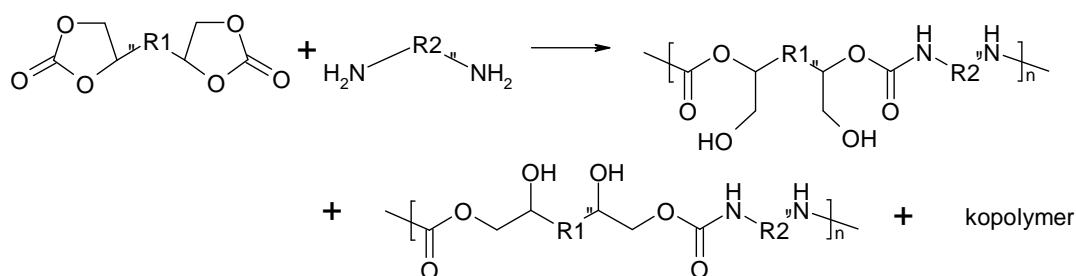
Isokyanáty jsou nejtoxičtější složkou konvenčních PUR a při jejich výrobě se používá reakce aminů a ještě toxičtějšího fosgenu. V současnosti ještě není vypracován průmyslový způsob přípravy PUR bez použití isokyanátů.. Alternativně se vyvíjejí procesy založené na

reakci cyklických karbonátů a aminů vedoucí k tvorbě urethanových struktur . To je možné provést několika způsoby. Jedním je tvorba urethandiolů reakcí dvou ekvivalentů cyklického karbonátu a aminu následující polykondenzací diolu s příslušnou karboxylovou skupinou [27]. Inovativní možnosti ukazuje Obrázek č. 1. Zde je provedena polyadice aromatického dvoufunkčního cyklického karbonátu a diaminu obsahující karboxylovou skupinu (1), polyadice alifatického dvoufunkčního cyklického karbonátu a diaminu (2), nebo polyadice ethylenkarbonátu a diaminu (3). [3][9][14]

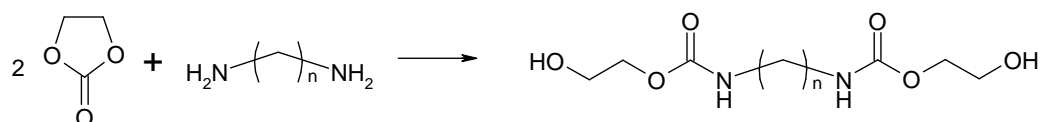
(1)



(2)

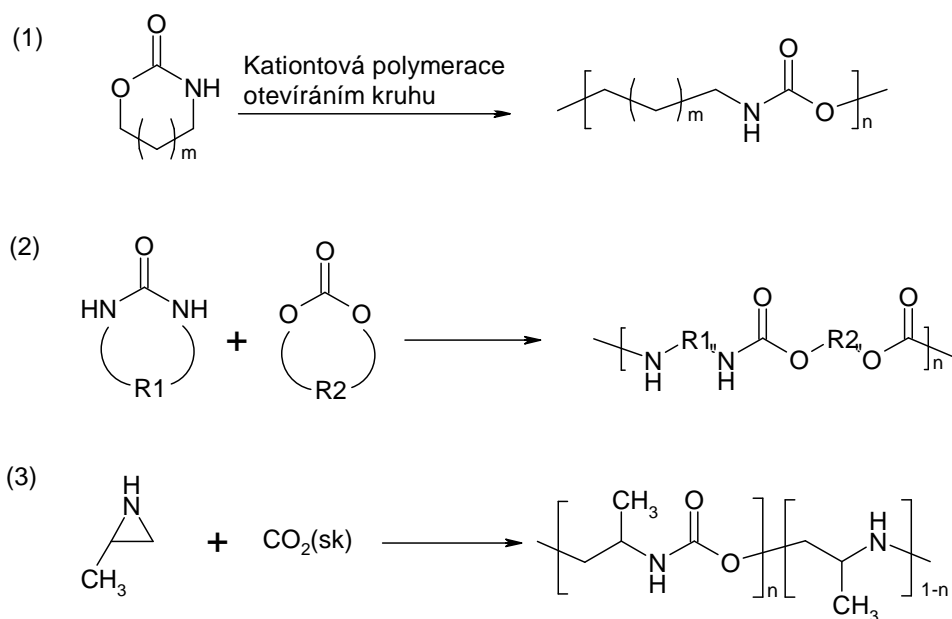


(3)



Obrázek č. 1: Současné trendy syntézy polyuretanů bez použití isokyanátů

Další možností syntézy polyuretanů je polymerizace pomocí otevírání kruhu cyklických uretanů, jak ukazuje Obrázek č. 2 (reakce 1). Výsledkem kationtové polymerace trimethylenurethanu ( $m=1$ ), resp. Tetramethylenurethanu ( $m=2$ ), je poly(trimethylenurethan) resp. poly(tetramethylenurethan) s pravidelnou strukturou. Další možností je kopolymerace cyklického karbonátu s tetramethylenmočovinou - Obrázek č. 2 (reakce 2), nebo reakce 2-methylaziridinu a superkritického oxidu uhličitého, která vytváří polymer s vysokým obsahem uretanových jednotek Obrázek č. 2 (reakce 3). [14]



Obrázek č. 2: Současné trendy v přípravě polyuretanů bez použití isokyanátů

### 1.2.3 Biodegradace PUR

Konvenční vysokomolekulární polyuretany jsou obecně k biodegradaci resistantní, ale některé vazby mohou být hydrolyzovány pomocí enzymů, zejm. esteráz a lipáz produkovaných některými mikroorganismy, čímž dojde k narušení polyuretanového řetězce. Takto lze degradovat např. esterové vazby pocházející z glyceridů přírodních polyolů. U ostatních vazeb, např. etherových vazeb syntetických polyolů, nebo urethanových vazeb, nebyla celková míra biodegradace prokázána nebo je velmi nízká. [14] Pro tyto materiály je nutné použít účinnější způsoby tzv. chemické recyklace, o kterých pojednává následující kapitola.

## 1.3 Recyklace PUR odpadu

Se stále rostoucím celosvětovým objemem produkce PUR, zejm. měkkých pěn (viz kapitola 1 ), které se po skončení životního cyklu stanou odpady, je potřeba vyřešit také plán na snižování jeho objemu. Podle hierarchie postupů odpadového managementu [10] by měly být první dvě položky redukce a znovupoužití. Redukce ekonomickými nástroji není ve snižování množství odpadů účinná a direktivní neekonomické řešení využít nelze. Znovupoužití v případech PUR odpadů také nelze využívat, neboť v této oblasti se jedná většinou o průmyslové odpady. Před posledními dvěma možnostmi, tedy spálením a skládkováním, se nabízí ještě recyklace a to mechanická, chemická či formou energetického využití.

Mechanická recyklace je nejméně technologicky náročná. Prvním krokem je drcení a mletí pomocí drtičů a mlýnů. Nadrcený materiál lze potom přidávat do nově připravovaných produktů jako plnivo. Tento proces byl již v praxi úspěšně použit v automobilovém průmyslu. [6] Měkké pěny mohou obsahovat 15 – 20 % mechanicky recyklovaného PUR, aniž by byly ovlivněny jejich vlastnosti. Další využití drcené tvrdé PUR pěny je jako součást stavebních hmot, zejména betonu. [36]. Do něj je přidáváno 13 – 30 % mechanicky recyklovaného PUR odpadu. Z PUR pěn i kompaktních materiálů lze vyrábět kompaktní materiál také kompakcí za zvýšené teploty a tlaku, nebo přidáním pojiv, např. adheziv lisovaných za zvýšeného tlaku nebo termoplastů.

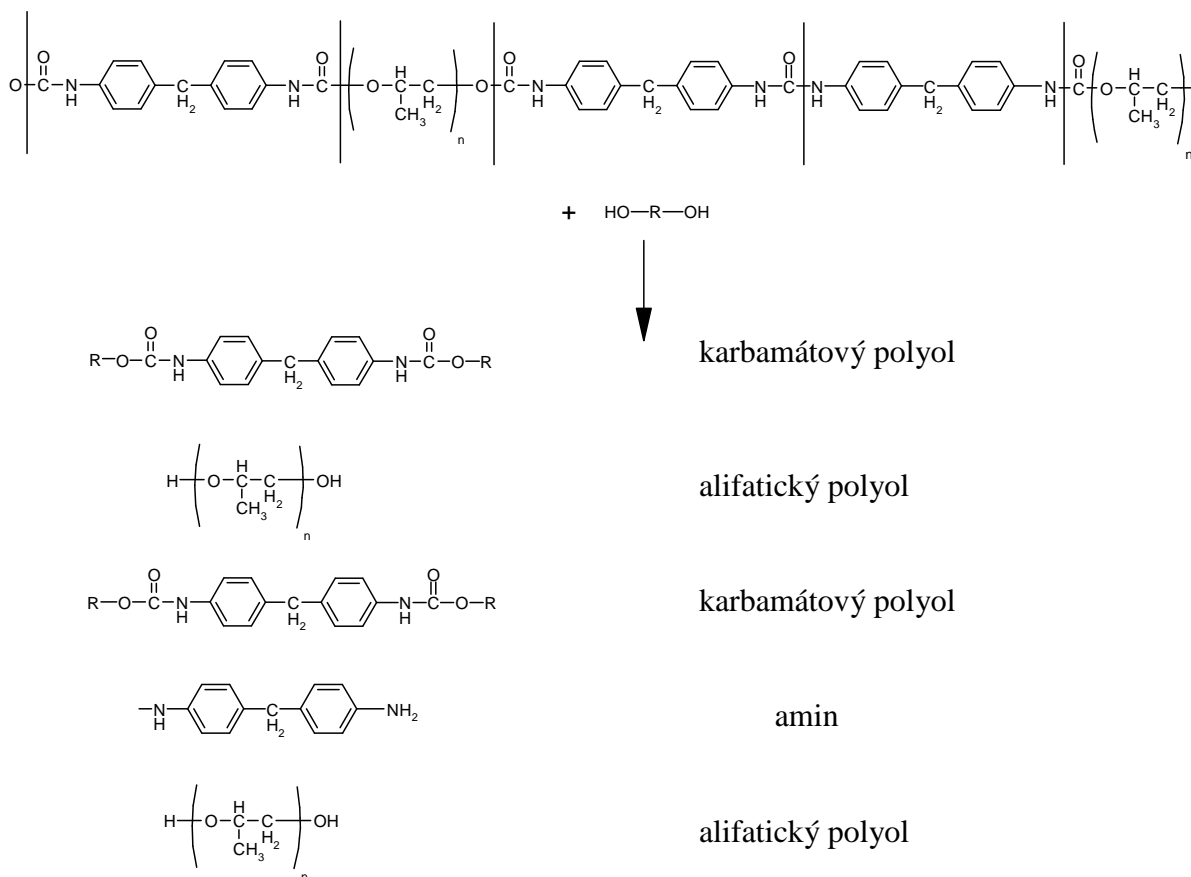
Další možností využití je surovinové využití pomocí pyrolýzy, zplyňování či hydrogenace. Základem pyrolýzy je zahřátí na vysokou teplotu v inertní atmosféře a výsledným produktem je směs uhlovodíků využitelná jako palivo. Podstatou zplyňování je částečná oxidace odpadu a jejím produktem je teplo a směs vodíku a oxidu uhelnatého (syntézní plyn). [35]

Chemická recyklace PUR odpadu je technologicky náročnější proces než recyklace mechanická, její výhodou je však získání produktu, který lze využít na opětovnou formulaci podobných systémů, případně ho modifikovat. Do chemické recyklace patří procesy alkoholýzy, hydrolýzy, glykolýzy, frakcionace a dále hydroglykolýza a aminolýza. [35]

- 1) Hydrolýza je proces reakce PUR s přehřátou parou o teplotě 200 °C, při kterém vznikají polyoly a aminy, které lze následně využít jako palivo, případně jako suroviny pro další syntézy.
- 2) Glykolýza je doposud nejrozšířenější metoda chemické recyklace PUR. Jedná se o reakci PUR s dioly či polyoly při teplotě okolo 200 °C. Produktem je směs polyolů, kterou lze využít pro další syntézy PUR.
- 3) Alkoholýza je proces, ve kterém PUR reaguje s alkoholy za zvýšeného tlaku a teploty. Produktem této reakce jsou původní polyoly použité při výrobě PUR a urethanové produkty.
- 4) Frakcionace závisí na rozpouštění materiálu obsahujících PUR v rozpouštědlech. V nich se vytvoří suspenze, do které se přidávají suroviny nepolyurethanové povahy. Po odstranění rozpouštědla vniká vlastní produkt.
- 5) Hydroglykolýza se provádí jako reakce PUR s glykolem za přítomnosti vody při teplotách okolo 200 °C s přidáním katalyzátorem LiOH. Tento proces poskytuje kvalitnější suroviny pro následné syntézy než samotná glykolýza, ale je také dražší.
- 6) Aminolýza se provádí jako reakce PUR s aminy za zvýšeného tlaku a teploty. Produktem jsou polyoly, aromatické aminy a karbamáty.

### 1.3.1 Glykolýza

Depolymeraci PUR pomocí glykolýzy a základní produkty ukazuje Obrázek č. 1. [6]



Obrázek č. 3: Depolymerace PUR sítě pomocí glykolýzního činidla

Při klasické glykolýze jsou v současnosti jako glykolýzní činidlo používány látky s primárními hydroxylovými skupinami a vysokým OH číslem, např. dipropylenglykol (DPG), diethylenglykol (DEG) apod. V některých inovativních pracích se objevuje depolymerace pomocí přírodních olejů [32]. V obou případech je však potřeba dodržet některé reakční podmínky, např. fyzikální parametry pěny, poměr glykolýzního činidla a degradovaného materiálu, katalytický systém atd. Průběh reakce je u většiny autorů podobný. Proces probíhá ve vsádkovém reaktoru, který tvoří tříhrdlá baňka vybavená míchadlem a přívodem inertního plynu, většinou dusíku, aby se zabránilo nežádoucí oxidaci. [6][37][54][56] Produktem je potom směs polyolů a aminů.

## 1.4 Využití recyklátů

Při recyklaci polyurethanu vzniká směs polyolů, která má podobné vlastnosti jako původní panenské polyoly. Vlastnosti recyklátu jsou závislé na vlastnostech polymeru, ze kterého vzniká, na podmínkách přípravy, např. teplotě, poměru reaktantů, katalytickém

systému apod. Pro optimalizaci další syntézy je ho po rozkladu potřeba zbavit nežádoucích příměsí, např. glykolů, vody nebo aminů. [28][29]

Při přípravě nových PUR materiálů z recyklátů se nejčastěji formulují PUR pěny. V závislosti na vlastnostech recyklátů se většinou jedná o tvrdé nebo polotvrdé pěny. Např. You [30] prováděl testy recyklátů při přípravě tvrdých a polotvrdých pěn s proměnlivým množstvím použitého recyklátu. Následné testy těchto pěn pak prokázaly jejich dobré vlastnosti, dokonce i ve srovnání s komerčními systémy. Tvrdé pěny formulovali také Lee a Kim [31]. Ti porovnávali pěny vytvořené z recyklátu s komerčními systémy a neprokázali mezi nimi zásadní rozdíly. Největší podíl recyklovaného polyolu v jejich případě byl 30 % hm. Někteří autoři však připravovali pěny s vyšším obsahem recyklátu (60, 80 % hm). [32][44]

## **1.5 Vlastnosti polyurethanových materiálů**

Většina vlastností PUR materiálů je určena jednak na molekulární úrovni strukturou řetězců, kterými je materiál tvořen, dále uspořádáním tvrdých a měkkých segmentů řetězce na nano – mikro úrovni a také, hlavně u lehčených materiálů, buněčnou strukturou v mikro – makro měřítku. Tyto strukturní parametry mají vliv na finální užité vlastnosti, zejm. mechanické a termické. [2][3][11][49][50][51]

### **1.5.1 Lehčené polyurethanové materiály**

U lehčených PUR materiálů (PUR pěn) jsou z hlediska použití důležité zejména mechanické vlastnosti, jako je hustota pěny, která má vliv nejen na celkovou hmotnost produktů, ale hlavně na množství spotřebovaných surovin. Její snižování však může mít za následek snižování pevnosti materiálu, zejm. pevnosti v tlaku, což je jedna ze základních mechanických vlastností pěny. Z tohoto pohledu se PUR pěny dělí na tvrdé a měkké (flexibilní). Měkké pěny jsou tvořeny polyoly s delšími řetězci (s molekulovou hmotností kolem 5000 g/mol) a nižší koncentrací hydroxylových skupin, tvrdé pěny jsou tvořeny kratšími řetězci s vyšší koncentrací hydroxylových skupin. [3][16]

Z termických vlastností se u pěn zkoumá teplotní stabilita, resp. termická či termooxidační degradace. Zde závisí na typu chemických struktur, ze kterých se polyuretanový řetězec skládá. Posloupnost vazeb z hlediska jejich termické stability se uvádí jako: močovinová (nejstabilnější) > urethanová > biurethová > allofanátová. Začátky tepelné degradace PUR pěn jsou mezi 200 a 300 °C, [3][16][50]



### **1.5.2 Kompaktní polyurethanové materiály**

U kompaktních materiálů, které nemají buněčnou strukturu jako lehčené materiály, hraje větší roli struktura a rozložení tvrdých a měkkých segmentů, způsobená fázovou separací během procesu polymerace, příp. procesem prepolymerace. Výrazný vliv na kvalitu sítě má počet a velikost nezabudovaných segmentů, které se z polymeru zbotnalém v rozpouštědle mohou vyextrahovat a jsou i termicky snáze degradovatelné zbytek polymerní sítě. V případě polyolů se jedná o složky, které nenesou žádnou hydroxylovou skupiny a tedy nemohou se chemicky zabudovat do polymerní sítě nebo o monofunkční složky, které polymerní síť pouze zakončují. To vede k tvorbě tzv. volně visících řetězců, které mají vliv na finální viskoelastické chování sítě, neboť jsou elasticky neaktivní a zvyšují viskozitní složku systému,. [3][15][19]

## **1.6 Cíle práce**

Tato práce vychází z ověřených předpokladů, že PUR síť, zejména PUR pěny lze účinně depolymerovat pomocí přírodních olejů za vzniku směsi polyolů. Doposud byly k těmto rozkladům použity některé přírodní oleje, např. ricinový nebo reesterifikovaný rybí olej. Díky podobnosti přírodních rostlinných polyolů pak lze předpokládat, že tyto postupy bude možné uplatnit i u jiných druhů olejů.

Pro přípravu nových materiálů, zejm. PUR pěn, bylo doposud recyklovaných polyolů využito pouze částečně, neboť je bylo potřeba mísit s komerčně dostupnými polyoly. Jelikož by se však po depolymeraci PUR mělo jednat o látky mající ve své struktuře dvě hydroxylové skupiny, případně dva aminy, měly by tvořit stabilní PUR síť i bez míšení s jinými polyoly.

Cílem práce je tedy ověřit postupy depolymerace pro polyol na bázi řepkového oleje a nalézt vhodné podmínky pro degradaci tímto polyolem. Tyto postupy by pak měly být aplikovány na rozklad reálného PUR odpadu. Dalším cílem je následné vytvoření PUR pěn, případně kompaktních PUR sítí z polyolů recyklovaných pomocí řepkového a rybího oleje a charakterizace jejich vlastností.

## 2 Metodika

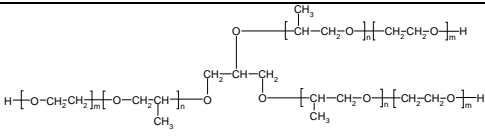
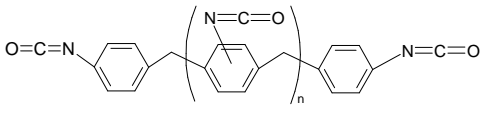
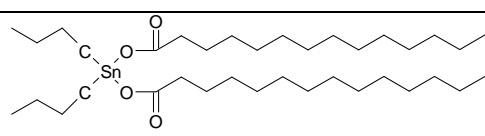

### 2.1 Příprava recyklovaného polyolu

#### 2.1.1 Materiál

##### *Modelová měkká polyurethanová pěna*

Jako základní materiál sloužící k depolymeraci a následným syntézám z recyklátu byla zvolena modelová pěna s označením PUR3S. Při její přípravě byly nejprve odváženy trifunkční polyetherpolyol – Desmophen 5035BT (Bayer, Německo) o hydroxylovém čísle 36 mg KOH/g s destilovanou vodou jako nadouvadlem a katalyzátory – dibutylcín dilaurát (DBTDL, Sigma-Aldrich, Německo) a 1,4-diazobicyklo(2,2,2)oktan (DABCO, Sigma-Aldrich, Německo) a dokonale promíchány hřídelovým míchadlem při rychlosti 1500 ot./min. Poté byl za stálého míchání přidán isokyanát na bázi PMDI (Suprasec 2496, Huntsman, Nizozemí) o obsahu isokyanátových skupin 7,6 mmol/g, rychlost míchadla byla zvýšena na 1800 ot./min. a směs dokonale zhomogenizována. Pěna byla volně vypěňována v otevřené formě při pokojové teplotě. Po skončení růstu a zaschnutí (zavadnutí) povrchu byla pěna ještě dotvrzena při teplotě 80 °C po dobu 24 hodin. Recepturu PUR pěny PUR3S uvádí Tabulka č. 1.

Tabulka č. 1: Receptura PUR3S

Složka	g	Struktura
Desmophen 5035BT	100	
Suprasec 2496	41,2	
H <sub>2</sub> O	2,3	H–O–H
DBTDL	0,033	
DABCO	0,033	

##### *Odpadní měkká PUR pěna z autovraků*

Pěna byla získána z sedadel autovraků. Zdrojem byl Kovošrot Kladno.

### ***Depolymerační činidla***

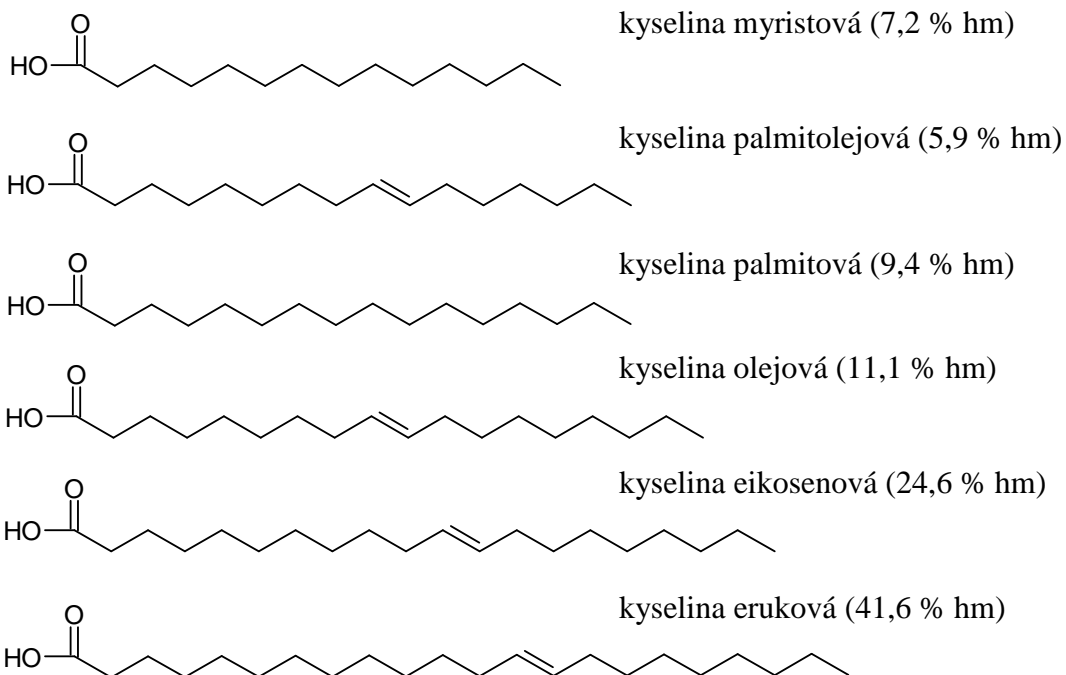
Jako depolymerační činidla byly použity dva typy přírodních polyolů – polyol na bázi řepkového oleje (ŘO, NOP 330, Sinpol, Česká republika) a polyol na bázi rybího oleje (RRO, Icepole, Island). Jejich základní parametry uvádí následující tabulka:

Tabulka č. 2: Základní vlastnosti polyolů

Polyol	OH-číslo [mg KOH/g]	Číslo kyselosti [mg KOH/g]	Jodové číslo [mg I <sub>2</sub> /100 g]
ŘO	295	2,38	123
RRO	377	7,3	150

### ***Složení polyolů stanovené plynovou chromatografií (GC-MS):***

Polyol na bázi rybího oleje:



Polyol na bázi řepkového oleje:

Mastná kyselina	Vzorec	Podíl [% hm]
Palmitová	C16:0	1,7
Olejová	C18:1	97,5
Stearová	C18:0	0,6
Eikosenová	C20:1	0,3

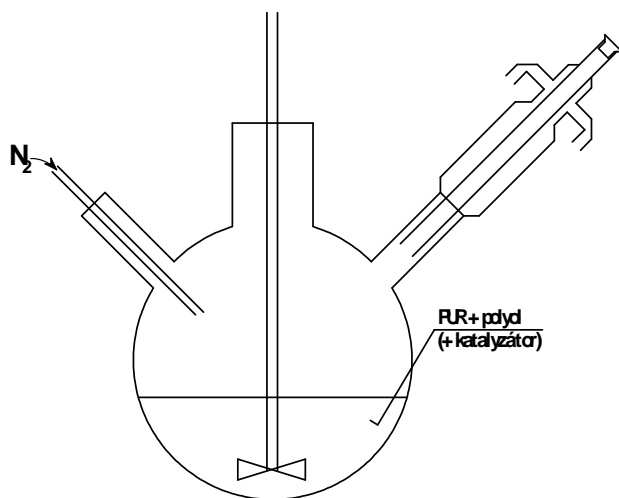
### ***Katalyzátory***

Při rozkladu reálné PUR pěny byl použit katalyzátor diethanolamin (DEA).

#### **2.1.2 Příprava recyklovaného polyolu depolymerací polyurethanové pěny**

Měkká PUR pěna byla slisována při teplotě 170 °C a tlaku 150 atm a nařezána na kousky o velikosti do 10 mm<sup>3</sup>. Takto upravená pěna byla navážena do tříhrdlé baňky a smíchána s polyolovou složkou. Baňka vybavená zpětným chladičem, hřídelovým míchadlem a přívodem inertního plynu, N<sub>2</sub> (Obrázek č. 4), byla poté ponořena do předehřáté solné lázně, v případě přípravy většího množství (1 dm<sup>3</sup>) recyklovaného polyolu do topného hnízda, a od té doby byl odpočítáván čas rozkladu.

Během rozkladu byly odebrány vzorky, které se analyzovaly pomocí rozměrově vylučovací chromatografie (SEC). Po skončení rozkladu se baňka s reakční směsí nechala zchladnout při laboratorní teplotě. Po zchladnutí byl výsledný polyol oddělen od pevných složek filtrací přes skleněnou fritu o hrubosti S1. Pevné složky byly poté propláchnuty ethanolem a vysušeny do konstantní hmotnosti při teplotě 110 °C.



Obrázek č. 4: Schéma reakční soustavy

#### **2.1.3 Analytické metody**

##### ***Rozměrově vylučovací chromatografie***

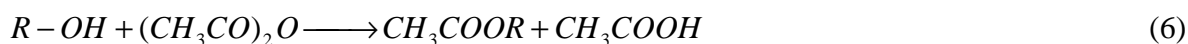
SEC, dříve gelová permeační chromatografie (GPC), byla použita ke stanovení složení připravených polyolů. Pro měření byl použit GPC systém vybavený sérií dvou kolon – 1000Å PLgel a 50Å PLgel, 10 µm, rozměry 300 x 7,5 mm (Polymer Laboratories, Velká Británie) a refraktometrickým detektorem (RI) RIDK-102 (Laboratorní přístroje Praha, Česká republika) a UV-VIS detektorem LCD 2084 (ECOM, Česká republika, vlnová délka procházejícího

paprsku 254 nm). Jako mobilní fáze byl použit tetrahydrofuran (THF) o průtoku 1 ml/min a jako indikátor konce měření toluen.

### **Stanovení hydroxylového čísla**

Stanovení hydroxylového (OH) čísla bylo prováděno dle normy ČSN EN ISO2554:1999 (64 1211) Plasty – Nenasycené polyesterové pryskyřice – Stanovení hydroxylového čísla [38].

Principem stanovení je zpětná titrace OH skupin převedených na kyselinu octovou z anhydridu této kyseliny v prostředí N,N-dimethylformamidu a 1-methylimidazolu. Titrace je indikována pomocí fenolftaleinu. Acetylační reakce probíhá po dobu 7 minut (reakce 6,7)



Hodnota volných OH skupin (OH-číslo) se pak vypočítá pomocí rozdílu spotřebovaného roztoku KOH při titraci slepého pokusu a vzorku (rovnice I). Měrnou jednotkou je množství KOH udané v mg, které je potřeba na neutralizaci kyseliny octové vznikající při acetylaci 1 g testované látky.

$$OH = \frac{(V_{sl} - V_{vz}) * c(KOH) * M(KOH)}{m} [mgKOH / g], \text{ kde} \quad (I)$$

$V_{sl}$  = spotřeba roztoku KOH při titraci slepého vzorku [ml]

$V_{vz}$  = spotřeba roztoku KOH [ml]

$c(KOH)$  = koncentrace ethanolického roztoku KOH [mol/l]

$M(KOH)$  = molární hmotnost KOH [g/mol]

$m$  = hmotnost naváženého vzorku [g]

K titraci byla použita pístová byreta TITRONIC universal vyrobená firmou SCHOTT Instruments GmbH (Německo).

### **Stanovení čísla kyselosti**

Stanovení čísla kyselosti (ČK) se provádělo podle normy ASTM D 4662-93 Polyurethanes Raw Materials: Determination of Acid and Alkalinity Numbers of Polyols [39].

Principem metody je přímá titrace karboxylových skupin obsažených ve vzorku, který je rozpuštěn ve směsi toluenu a ethanolu v poměru 1:1. Jako indikátor je použit fenolftalein.

Konečný obsah kyselých skupin (číslo kyselosti) se vypočítá pomocí rozdílu spotřebovaného roztoku KOH při titraci slepého pokusu a vzorku (rovnice II). Měrnou jednotkou je množství KOH vyjádřeného v mg potřebné pro neutralizaci volných kyselin v 1 g testované látky.

$$\check{C}.K. = \frac{(V_{vz} - V_{sl}) * c(KOH) * M(KOH)}{m} [mgKOH / g], \quad (II)$$

kde

$V_{sl}$  = spotřeba roztoku KOH při titraci slepého vzorku [ml]

$V_{vz}$  = spotřeba roztoku KOH [ml]

$c(KOH)$  = koncentrace ethanolického roztoku KOH [mol/l]

$M(KOH)$  = molární hmotnost KOH [g/mol]

$m$  = hmotnost naváženého vzorku [g]

K titraci byla použita pístová byreta TITRONIC universal vyrobená firmou SCHOTT Instruments GmbH (Německo) a kombinovaná pH elektroda typu HC 148 Theta '90 výrobce Thermo Fisher Scientific Inc. (USA).

### **Stanovení jodového čísla**

Stanovení jodového čísla (JČ) se provádělo za pomoci Hanušovy metody. Její princip spočívá v reakci roztoku IBr v kyselině octové s nenasycenými vazbami obsaženými ve vzorku rozpuštěného v chloroformu. Přebytek IBr se přidavkem 10% roztoku KI převede na jod, který se zpětně filtruje roztokem  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  (reakce 8 - 10). K indikaci slouží škrob.



JČ se potom vypočítá pomocí rozdílu spotřebovaného roztoku  $Na_2S_2O_3$  při titraci slepého pokusu a vzorku (rovnice III). Měrnou jednotkou je množství halogenu (přepočtené na jod) v g, které se aduje na 100 g testované látky.

$$J\check{C} = \frac{(V_{sl} - V_{vz}) * c(Na_2S_2O_3) * M(Na_2S_2O_3)}{10 * m} [gI_2 / 100g], \quad (III)$$

kde

$V_{sl}$  = spotřeba roztoku  $Na_2S_2O_3$  při titraci slepého pokusu [ml]

$V_{vz}$  = spotřeba roztoku  $Na_2S_2O_3$  při titraci vzorku [ml]

$c(Na_2S_2O_3)$  = molární koncentrace roztoku thiosíranu sodného [mol/l]

$M(Na_2S_2O_3)$  = molární hmotnost thiosíranu sodného [g/mol]

$m$  = navážka vzorku [g]

### **Stanovení obsahu vody**

Stanovení obsahu vody bylo provedeno pomocí Karl Fischerovi titrace. Tato metoda je založena na redukci jodu oxidem siřičitým v přítomnosti vody. Tato reakce probíhá v přítomnosti methanolu či jiného alkoholu (ROH) a pyridinu ( $C_5H_5N$ ) nebo podobného

aminu ( $R'N$ ), které potom reagují se vzniklým oxidem sírovým a kyselinou jodovodíkovou podle následujících reakcí:



Množství vody v polyolu bylo stanoveno Oddělením analytické chemie ÚMCH AV ČR.

### ***Stanovení viskozity***

Viskozita recyklátů byla měřena na rotačním reometru Bohlin Gemini HR nano (Malvern Instruments, Velká Británie) při použití geometrie kužel-deska o průměru 40 mm se zakřivením kuželu  $4^\circ$ , při teplotě  $25^\circ\text{C}$ , tloušťce vzorku  $150\ \mu\text{m}$  a v rozmezí smykového napětí  $0,01 - 100\ \text{Pa}$ .

### ***Infračervená spektroskopie***

Pro strukturní analýzu recyklátů byla použita infračervená spektroskopie (FT-IR). Transmisní spektra kapalných vzorků byla měřena v NaCl kyvetě na FTIR spektrometru Spectrum 100 (PerkinElmer, USA) s rozlišením  $4\ \text{cm}^{-1}$  a počtem 16 skenů. .

## **2.2 Příprava nízkohustotních polyurethanových pěn na bázi recyklovaného polyolu**

### **2.2.1 Materiál**

Polyolová složka:

Recyklovaný polyol RepOA (OH číslo 176 mg KOH/g)

Recyklovaný polyol RybOA (OH číslo 175 mg KOH/g)

Recyklovaný polyol RepOC (OH číslo 152 mg KOH/g),

Recyklované polyoly byly připraveny depolymerací měkké PUR pěny dle kapitoly 3.1.

Isokyanátová složka:

Suprasec 2496 (Hunstman, Nizozemí) – MDI (obsah NCO skupin  $7,6\ \text{mmol/g}$ )

Destilovaná voda

Katalytický systém:

DBTDL

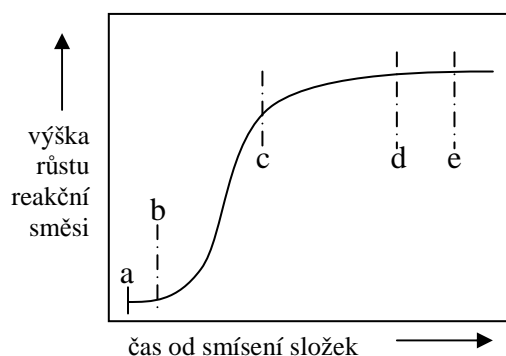
DABCO

### **2.2.2 Příprava pěn**

Po navážení polyolové složky, destilované vody a katalyzátorů (DABCO, DBTDL) byla tato směs homogenizována hřídelovým míchadlem o rychlosti  $1500\ \text{ot./min.}$  Po smísení

složek do stavu bez viditelných heterogenit byla přidána isokyanátová složka, rychlost míchadla byla zvýšena na 1800 ot./min a směs dokonale zhomogenizována.

Po odstavení míchadla byla pěna ponechána volnému růstu v otevřené formě. V průběhu vypěňování byl vizuálně zaznamenán i) čas do začátku růstu pěny (ZR) - začátek viditelného růstu pěny, ii) čas bodu gelace (BG) – čas zesítnění pěny, kdy ponořením tyčinky do reakční směsi dojde k vytažení polymerní struny, iii) čas do konce růstu pěny (KR) - konec viditelného růstu pěny a iv) čas zaschnutí (zavadnutí) povrchu (ZP) – vytvoření nelepivého povrchu [1].



Obrázek č. 5: Schematické znázornění vypěňovacího procesu: a = čas smísení složek, b = ZR, c = BG, d = KR, e = ZP

### 2.2.3 Charakterizace připravených pěn

#### *Stanovení volné objemové hmotnosti*

Volná objemová hmotnost vzorků PUR pěn byla stanovena po změření a zvážení zkušebního tělíska podle rovnice IV.

$$\rho = \frac{V_t}{m_t} \quad [kg / m^3], \quad (IV)$$

kde

$\rho$  = volná objemová hmotnost,

$V_t$  = objem zkušebního tělíska,

$m_t$  = hmotnost zkušebního tělíska.

#### *Termogravimetrická analýza s infračervenou detekcí plynných složek*

Pro zjištění termické stability připravených PUR pěn byla provedena termogravimetrická analýza (TGA) [42]. Byla provedena měření v oxidační (vzduchové) a inertní (dusíkové) atmosféře. Vzorek byl ohříván na platinové pánvičce rychlostí 10 °C/min v rozmezí 40 – 750 °C. Vznikající plynné složky byly převedeny vyhřívanou křemennou kapilárou (250 °C, průtok 20 ml/min) do FTIR spektrometru, kde byly analyzovány ve



vyhříváné plynové kyvetě (260 °C) a transmisní FTIR spektra v rozsahu vlnočtu 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$  s rozlišením 4  $\text{cm}^{-1}$  byla zaznamenána jako průměr 2 skenů s frekvencí 6 skenů / min.

Pro TGA-FTIR měření byl použit termogravimetrický analyzátor Pyris 1 TGA (PerkinElmer, USA) s rozhraním TL 8000 (PerkinElmer, USA) a spektrometrem Spectrum 100 (PerkinElmer, USA).

### ***Elektronová mikroskopie***

Morfologie PUR pěn byla pozorována pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (REM). Vzorky byly pokryty vodivou vrstvou platiny o tloušťce 4 nm a byly pozorovány v režimu sekundárních elektronů při urychlovacím napětí 25 kV na mikroskopu Jeol 6400, výrobce Jeol (Japonsko). Všechny vzorky snímány kolmo na směr růstu a rovnoběžně se směrem růstu.

Snímky z REM byly provedeny Oddělením morfologie a reologie polymerních materiálů ÚMCH AV ČR.

### ***Tlakové zkoušky***

Tlakové zkoušky jsou prováděny dle normy ČSN 64 5443 Tlaková zkouška tvrdých lehčených hmot [43].

Z PUR pěny byly vyřezány zkušební tělíska o rozměrech 50x50x50 mm. Tělíska byla deformována kolmo ke směru růstu pěny rychlostí 5 mm/min na přístroji Instron 5800 (Instron, USA). Hodnoceno bylo napětí při 10% deformaci ( $\sigma_{10d}$ )

Tlakové zkoušky byly provedeny ve spolupráci s Oddělením nanostrukturovaných polymerů a kompozitů ÚMCH AV ČR.

## **2.3 Příprava kompaktního PUR**

### **2.3.1 Materiál**

Polyolová složka:

- recyklovaný polyol RepOA (OH číslo 176 mg KOH/g),
- recyklovaný polyol RybOA (OH číslo 175 mg KOH/g),
- recyklovaný polyol RepOB2 (OH číslo 179 mg KOH/g);

Recyklované polyoly byly připraveny depolymerací měkké PUR pěny dle kapitoly 3.1 .

Isokyanátová složka:

- Desmodur N3300 (DN3300, Bayer, Německo) – trimer hexamethylen diisokyanátu o obsahu NCO skupin 5,10 mmol/g,
- Desmodur N3600 (DN3600, Bayer, Německo) – trimer hexamethylen diisokyanátu o obsahu NCO skupin 5,45 mmol/g;

Katalytický systém:

DBTDL;

Rozpouštědla:

Toluen, výrobce Lachner, Česká republika,

Diethyleneglycoldimethylether (Diglym), výrobce Sigma-Aldrich (Německo),

Aceton (Lachner, Česká republika),

Heptan-2-on, methyl-n-amylketon (MAK), výrobce Aldrich (Německo),

Butan-2-on, methylethylketon (MEK), výrobce Sigma-Aldrich (Německo),

Butylacetát (Lachner, Česká republika).

### 2.3.2 Receptura kompaktního PUR

Polyolová složka byla navážena do skleněného reaktoru se zvoleným rozpouštědlem a katalyzátorem DBTDL a poté zhomogenizována magnetickým míchadlem. Za stálého míchání byl přidán isokyanát a směs byla opět zhomogenizována. Po homogenizaci byla reakční směs odplyněna vakuovou pumpou (50 mbar) a nadávkována do uzavřené skleněné formy o tloušťce 2 mm utěsněné silikonovou pryží, rozetřena ve formě nátěru na skleněný substrát nebo nalita do otevřené hliníkové formy. Vytvrzování probíhalo buď za laboratorní teploty, v chladničce za teploty 8 °C nebo v sušárně za zvýšené teploty 55 °C .

Tabulka č. 3 ukazuje přesné receptury experimentálních materiálů. Katalyzátory nebyly použity v žádném z těchto případů.

Tabulka č. 3: Receptury experimentálních kompaktních PUR sítí

PUR síť	Polyol	Isokyanát	NCO:OH	Teplota reakce	Rozpouštědlo
CP1	RepOA	Desmodur N3300	1	Laboratorní	---
CP2	RybOA	Desmodur N3300	1	Laboratorní	---
CP3	RepOA	Desmodur N3300	1	50 °C	---
CP4	RybOA	Desmodur N3300	1	50 °C	---
CP5	RepOA	Desmodur N3300	1	Laboratorní	Toluen 10 % hm
CP6	RybOA	Desmodur N3300	1	Laboratorní	Toluen 10 % hm
CP7	RepOA	Desmodur N3300	1	Laboratorní	Toluen 15 % hm
CP8	RybOA	Desmodur N3300	1	Laboratorní	Toluen 15 % hm
CP9	RepOA	Desmodur N3300	1	Laboratorní	Toluen 25 % hm
CP10	RybOA	Desmodur N3300	1	Laboratorní	Toluen 25 % hm

### 2.3.3 Charakterizace

#### *Stanovení obsahu solu a gelu*

Pro určení množství solu (rozpustná složka systému) a gelu (nerozpustná složka systému) byl vzorek (kompaktní materiál) nakrájen na malé kousky o velikosti v řádech jednotek  $\text{mm}^3$  a menších a předem zvážené množství bylo ponecháno na botnění v rozpouštědle po dobu 10 dnů. Výměna rozpouštědla byla provedena 3., 6. a 9. den experimentu. Po deseti dnech bylo rozpouštědlo odstraněno a vzorky vysušeny do konstantní hmotnosti. Každé měření bylo provedeno ve dvou paralelních pokusech. Výpočet obsahu solu v materiálu vychází z rovnice V:

$$w_{\text{sol}} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} * 100 \text{ [%]}, \quad (\text{V})$$

kde

$w_{\text{sol}}$  = hmotnostní procento solu,

$m_1$  = hmotnost vzorku před extrakcí [g],

$m_2$  = hmotnost vzorku po extrakci [g].

Jako rozpouštědlo byl použit THF, toluen a aceton.

#### *Stanovení hustoty kompaktního PUR*

Stanovení hustoty vzorku bylo provedeno metodou rozplavování. Pro vzorky s předpokládanou hustotou větší než  $1 \text{ g.cm}^{-3}$  byl použit koncentrovaný roztok NaCl, pro vzorky s předpokládanou hustotou menší než  $1 \text{ g.cm}^{-3}$  byla použita směs ethanol – voda. Kousky vzorku o objemu řádově jednotek  $\text{mm}^3$  byly vloženy do připraveného média a přidáváním destilované vody bylo dosaženo hustotní rovnováhy mezi vzorkem a roztokem. Přesný objem roztoku byl poté zvážen na laboratorních vahách a z toho vypočtena hustota.

#### *Stanovení stupně zbotnění*

Větší kousky vzorku o hmotnosti do 0,2 g byly samostatně vloženy do dostatečného množství rozpouštědla, které objemově přibližně 50 krát přesahovalo objem vzorku. Jako rozpouštědlo byl použit THF, aceton a toluen. Vzorek byl ponechán volnému působení rozpouštědla až do bodu konstantní hmotnosti ( $m_z$ ). Poté bylo rozpouštědlo kvůli extrakci solu několikrát vyměněno. Následně byl vzorek ponechán sušení do konstantní hmotnosti ve vakuové sušárně při teplotě  $80^\circ\text{C}$  ( $m_s$ ). Stanovení rovnovážného stupně zbotnění ( $\varphi$ ) je potom dáno rovnicí VI.

$$\varphi = \frac{\frac{m_s}{\rho_p}}{\frac{m_s}{\rho_p} + \frac{m_z - m_s}{\rho_r}}, \quad (VI)$$

kde

$m_z$  = hmotnost zbotnalého vzorku,

$m_s$  = hmotnost suchého vzorku,

$\rho_p$  = hustota polymeru,

$\rho_r$  = hustota rozpouštědla.

### ***Dynamická mechanická analýza***

Stanovení koncentrace elasticky aktivních řetězců sítě (EANC) pomocí dynamické mechanické analýzy (DMA) bylo provedeno na přístroji Physica MS 501 (AntonPaar, Rakousko), při laboratorní teplotě. Zbotnalé vzorky o velikosti přibližně 2x10x30mm byly po vyjmutí z rozpouštědla rychle vloženy mezi přístrojové klemy a spuštěno měření. Jako rozpouštědlo byl využit diglym kvůli jeho nižší těkavosti a jeho odpaření ze vzorku.

Koncentrace EANC byla vypočtena ze stanovení rovnovážného smykového modulu zbotnalých vzorků ( $G'_{sw}$ ) naměřeného pomocí DMA. a koncentrace EANC z rovnice VII:

$$EANC = \frac{G'_{sw}}{RTA_f (\varphi_2^0)^{\frac{2}{3}} (\varphi_2)^{-\frac{1}{3}}} \quad [mol/cm^3], \quad (VII)$$

kde

$\varphi_2^0$  = objemový zlomek polymeru při vzniku sítě,

$\varphi_2$  = objemový zlomek polymeru

$R$  = univerzální plynová konstanta ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),

$T$  = teplota [K],

$A_f$  = faktor,

$G'_{sw}$  = rovnovážný smykový modul [MPa].

### **2.3.4 Kinetika polyadiční reakce**

Konverze isokyanátových (NCO) skupin byla sledována pomocí FTIR spektrometrie na základě úbytku absorpčního NCO píku při vlnočtu  $2273 \text{ cm}^{-1}$ . Pro výpočet konverze byly odečteny hodnoty výšek píků absorbance NCO skupin při vlnočtu  $2273 \text{ cm}^{-1}$  a za použití vzorce VIII normovány pomocí referenčního píku C-H vazby s vlnočtem  $2927 \text{ cm}^{-1}$ . C-H vazby by měly mít stále stejnou koncentraci neboť reakcí nevznikají ani nezanikají.

$$h_s(\text{NCO}) = h(\text{NCO})/h_{\text{ref}} , \quad \text{VIII}$$

kde

$h_s(\text{NCO})$  = hodnota absorbance standardizovaná pomocí referenčního píku,

$h(\text{NCO})$  = hodnota absorbance NCO-píku (výška píku),

$h_{\text{ref}}$  = hodnota absorbance referenčního píku (výška píku).

Pro výpočet rychlosti reakce ( $v$ ), resp. rychlostní konstanty ( $k$ ), se vychází z kinetické rovnice druhého řádu podle vzorce IX:

$$v = k[\text{NCO}].[OH] \quad [55] , \quad \text{IX}$$

kde

$v$  = rychlost reakce [ $\text{mol}.\text{dm}^{-3}.\text{s}^{-1}$ ],

$[\text{NCO}] / [\text{OH}]$  = koncentrace složky A / B [ $\text{mol}.\text{dm}^{-3}$ ].

Jelikož všechny reakce byly prováděny při stechiometrickém poměru reaktantů, lze provést úpravu na rovnici X:

$$v = k[\text{NCO}]^2 , \quad \text{X}$$

a poté integrací na rovnici XI:

$$\frac{1}{c_t} - \frac{1}{c_0} = k.t , \quad \text{XI}$$

kde

$c_t$  = koncentrace reaktantu v čase  $t$  [ $\text{mol}.\text{l}^{-1}$ ],

$c_0$  = koncentrace reaktantu v čase  $t = 0$  [ $\text{mol}.\text{l}^{-1}$ ],

$k$  = rychlostní konstanta,

$t$  = čas [s].

### 3 Výsledky a diskuse

#### 3.1 Příprava recyklovaných polyolů

##### 3.1.1 Měkká PUR pěna

Jako základ pro rozklady vybranými polyoly byl zvolen modelový materiál s označením PUR3S, tedy měkká polyuretanová pěna se stechiometrickým poměrem hydroxylových a isokyanátových skupin. V tomto případě by tedy měly vznikat především urethanové a disubstituované močovinnové skupiny. Jejich poměr je v tomto případě řízen nadouvadlem, tedy destilovanou vodou, a zvolen byl U:M = 2:1 molárně. Vznik dalších skupin, tedy biuretových a alofanátových, způsobený molárním přebytkem isokyanátu byl tak omezen. Pěna byla z důvodu potřebného množství připravena dvakrát. Navážky reaktantů v obou reakčních směsí udává Tabulka č. 4.

Tabulka č. 4: Navážky při přípravě PUR3S

Reaktant	Navážka [g]	
	Modelová pěna 1 (MP1)	Modelová pěna 2 (MP2)
Desmophen 5035 BT	550,4	187,391
Suprasec 2495	226,658	77,495
H <sub>2</sub> O	12,71	4,345
DABCO	0,180	0,066
DBTDL	0,180	0,0602

Podle reakcí 1 a 2 uvedených v kapitole 1.1 a parametrů reakčních složek z kapitoly 2.1.1 bylo vypočteno složení pěn, resp. obsah urethanových a močovinnových vazeb.

Výpočet složení pěny:

$$U + M = \frac{m_{OH} * \frac{OH}{M_{KOH}} + \frac{1}{2} \left( m_{NCO} * NCO - m_{OH} * \frac{OH}{M_{KOH}} \right)}{m_{OH} + m_{NCO} + \frac{1}{2000} \left( m_{NCO} * NCO - m_{OH} * \frac{OH}{M_{KOH}} \right) * (M_{H_2O} - M_{CO_2})} [mmol g^{-1}], \quad XII$$

kde

U + M = urethanové a močovinnové vazby [mmol/g],

m<sub>OH</sub> = hmotnost polyolu [g],

OH = hydroxylové (OH) číslo polyolu [mg KOH/g],

$M_{\text{KOH}}$  = molární hmotnost KOH [g/mol],

$m_{\text{NCO}}$  = hmotnost isokyanátové složky [g],

NCO = obsah NCO skupin [mmol/g],

$M_{\text{H}_2\text{O}}$  = molární hmotnost vody [g/mol],

$M_{\text{CO}_2}$  = molární hmotnost  $\text{CO}_2$  [g/mol].

Připravené pěny měly koncentraci vazeb  $1,367 \text{ mmol.g}^{-1}$  ( $U+M = 0,465 + 0,902 \text{ mmol.g}^{-1}$ ) u MP1, resp.  $1,369 \text{ mmol.g}^{-1}$  ( $U+M = 0,465 + 0,904 \text{ mmol.g}^{-1}$ ) u MP2.

Tabulka č. 5: Vlastnosti modelových pěn PUR3S

Pěna	ZR [s]	BG [min]	KR [min]	ZP [min5]	U+M [mmol/g]	U:M
MP1	35	5	6	12	1,366	1:1,937
MP2	65	4,75 – 5	6	14	1,369	1:1,950

U modelových pěn nebyla přidávána žádná aditiva, která se vyskytují v průmyslových systémech, jako pigmenty, stabilizátory, plniva, surfaktanty apod., aby bylo možné lépe odhadnout složení PUR pěn a zjednodušit tím reakční schémata. Pro ověření zkoumaných postupů byla použita také reálná pěna neznámého složení. Složení však bylo předpokládáno podobné, jako u modelových pěn.

### 3.1.2 Depolymerace PUR3S pomocí polyolu na bázi řepkového oleje

Pro depolymerace PUR pomocí ŘO neexistuje mnoho prací. Proto byly podmínky pro tyto rozklady stanoveny na základě podobnosti složení řepkového a ricinového oleje z práce Černé [6]. Tyto podmínky však byly upřesněny provedením pěti experimentálních rozkladů, které se lišily hmotnostními poměry reaktantů a tedy i molárními poměry rozkládaných vazeb ( $U + M$ ) a OH-skupin. Stanovené hodnoty ukazuje Tabulka č. 6.

Všechny rozklady byly prováděny po dobu 60 min, u každého z nich pak byla vizuálně zhodnocena a zaznamenána doba kompletního rozpuštění pěny. Po skončení rozkladu a zchladnutí baňky byl odfiltrován a zvážen nerozpuštěný podíl. Výsledky uvádí Tabulka č. 6.

Tabulka č. 6: Podmínky a výsledky experimentálních rozkladů PUR3S pomocí ŘO

Rozklad	U+M/OH [mol]	Hm poměr pěna/polyol [g]	Teplota [°C]	Doba rozpuštění pěny [min]	Podíl pevného zbytku [hm %]
ŘO1	1/12,5	1/3,362	210	10 – 12	< 1
ŘO2	1/10	1/2,689	210	12 – 14	< 1
ŘO3	1/7,5	1/2,017	210	12 – 14	< 1
ŘO4	1/5	1/1,345	210	14 – 17	5
ŘO5	1/3	1/0,807	210	15 – 20	15

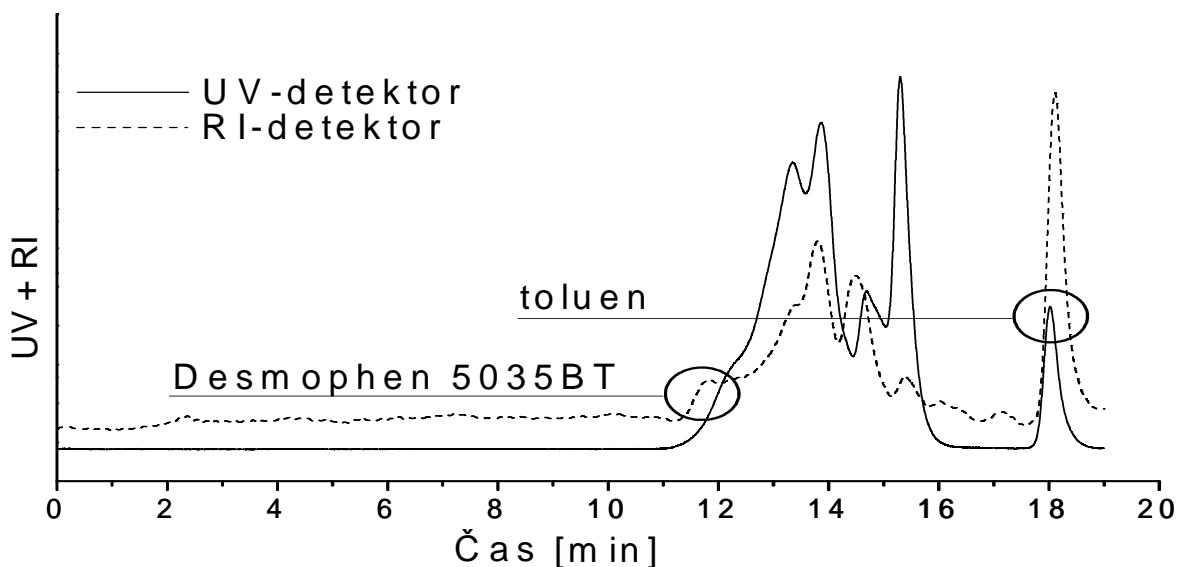
Doba viditelného rozpuštění pěn byla závislá nejen na poměru polyolové složky a PUR pěny, ale zřejmě také na vlastnostech pěny. Do pokusu ŘO1 byla nadávkována lisováním ne zcela zkompatněná pěna, takže se většina polyolu vsákla do pěny a tím bylo zabráněno lepší cirkulaci kapalné složky a tedy k výraznějšímu zápornému teplotnímu gradientu do středu baňky. U pokusů ŘO2 a ŘO3 byla po přidání polyolu veškerá pěna ponořena a rozklad tak mohl fungovat efektivněji. U všech těchto tří experimentů zůstal nerozpuštěný zbytek nižší než 1 % z vsázky PUR pěny, lze tak uvažovat o kompletním rozkladu, neboť tento materiál tvořily na stěnách baňky případně na míchadle připečené nečistoty z ŘO, příp. PUR pěny.

U zbylých dvou rozkladů, ŘO4 a ŘO5 nedošlo při nadávkování polyolu ke kompletnímu ponoření pěny a rozklad proto mohl trvat delší dobu. Po rozpuštění části PUR pěny a tím po zvýšení obsahu kapaliny v systému však přesto nedošlo ke kompletní depolymeraci pěny ani po jedné hodině rozkladu.

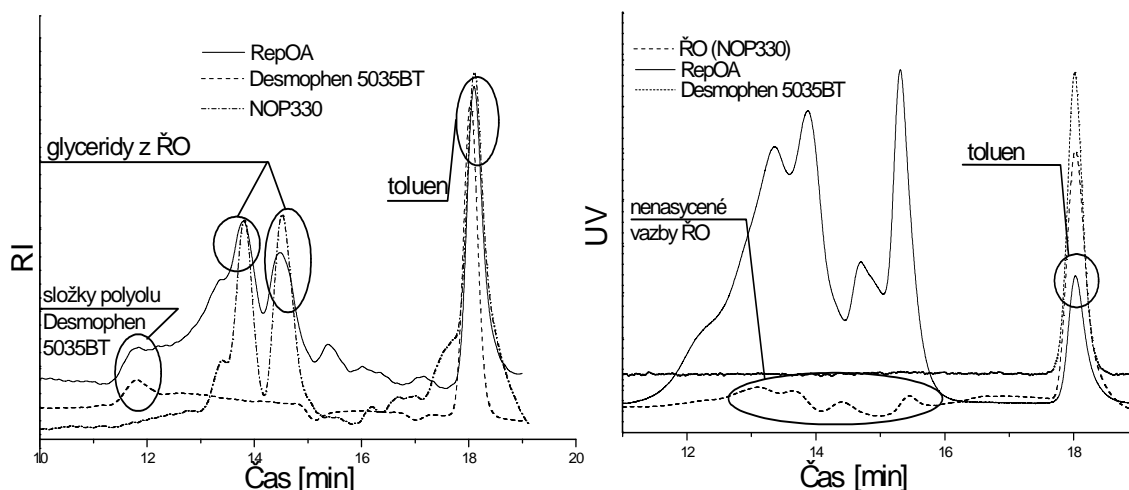
Z těchto pěti experimentů byly určeny podmínky pro rozklad pomocí ŘO. Pro minimální spotřebu reaktantu při kompletním rozpuštění pěny byl vybrán pokus ŘO3, tedy hmotnostní poměr pěna/polyol = 1/2,017. Parametry tohoto rozkladu nazvaného RepOA uvádí Tabulka č. 7 (na str. 38).

Po konci rozkladu byl pro potvrzení kompletní depolymerace PUR pěny analyzován vzorek na SEC. Celý záznam z měření uvádí Obrázek č. 6. Obrázek č. 7 ukazuje změny ve velikostech molekul při rozkladu, případně transesterifikaci.



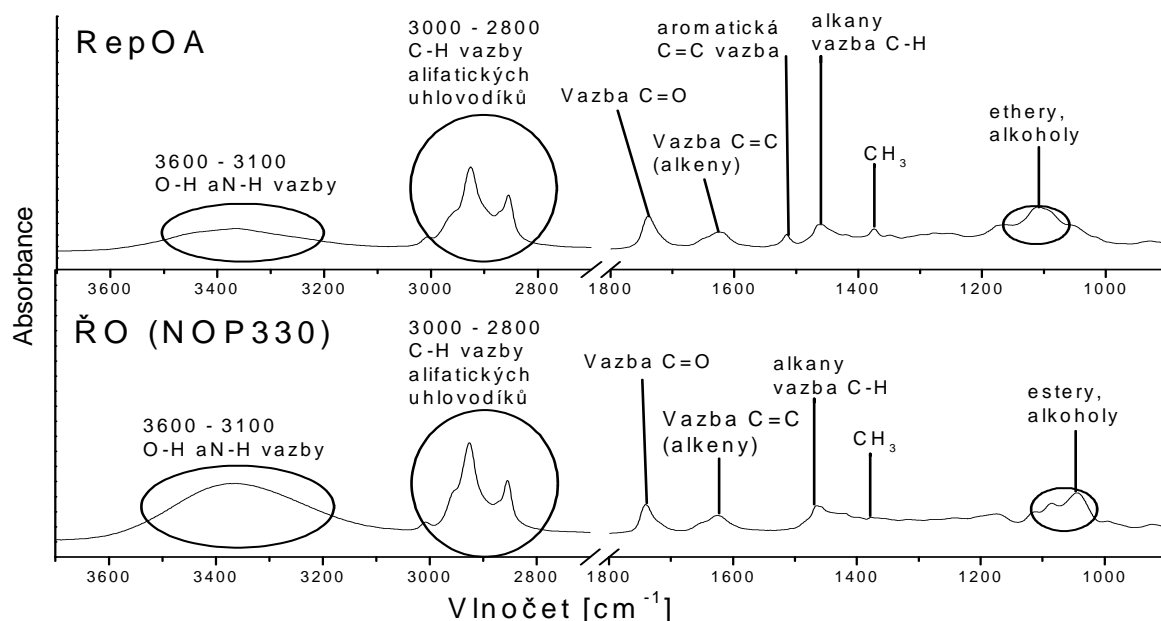


Obrázek č. 6: SEC analýza recyklátu RepOA pomocí RI a UV detektorů



Obrázek č. 7: Záznam z UV a RI detektoru SEC při rozkladu PUR3S pomocí ŘO (NOP330)

Dále byly stanoveny také ostatní parametry polyolu. OH číslo bylo stanoveno na 176 mg KOH/g, číslo kyselosti 1,6 mg KOH/g a jodové číslo 38,3 g I/100 g. Naměřená hodnota viskozity je 640 mPa.s. IR spektra pro porovnání panenského polyolu (ŘO) a recyklátu RepOA ukazuje Obrázek č. 8. Z nich je patrný hlavně pík aromatických dvojných vazeb C=C při vlnočtu  $1516\text{ cm}^{-1}$ , který je pouze v recyklátu RepOA jako součást rozkládané modelové PUR pěny a isokyanátu Suprasec 2496. Druhou skupinou, která má výraznější pík v recyklátu než v ŘO je  $\text{CH}_3$  skupina s vlnočtem  $1378\text{ cm}^{-1}$ , která indikuje propylenové monomery z Desmophenu 5035BT. Další významnou odlišností je pík mezi  $1000$  a  $1100\text{ cm}^{-1}$ , který v ŘO indikuje estery a v RepOA posunutím doleva směrem k etherovým skupinám značí probíhající transesterifikaci a etherové skupiny z Desmophenu 5035BT. [3]

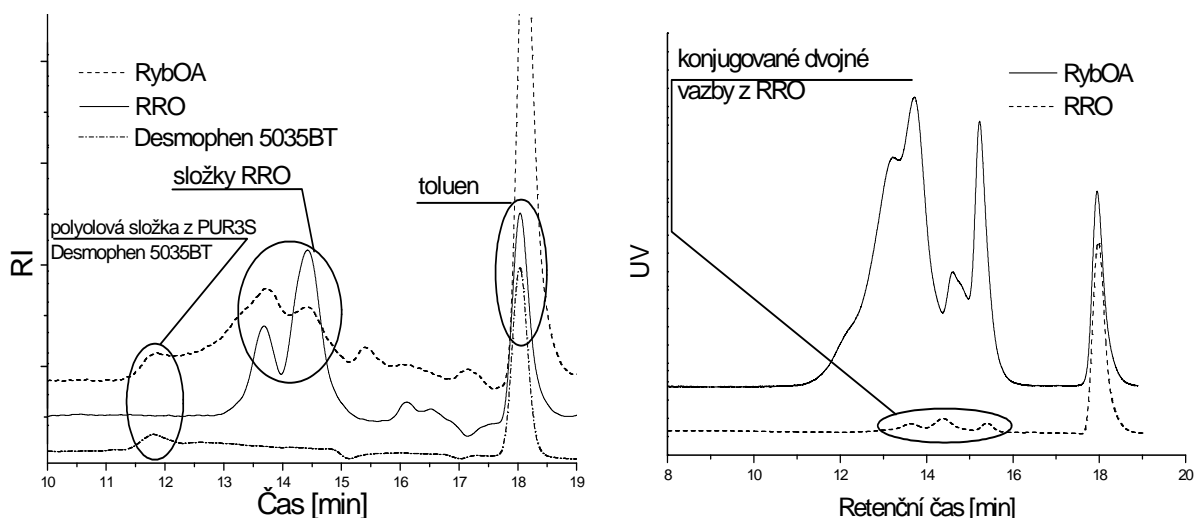


Obrázek č. 8: Záznam IR spektra polyolu ŘO a recyklátu RepOA

### 3.1.3 Depolymerace PUR3S pomocí polyolu na bázi rybího oleje

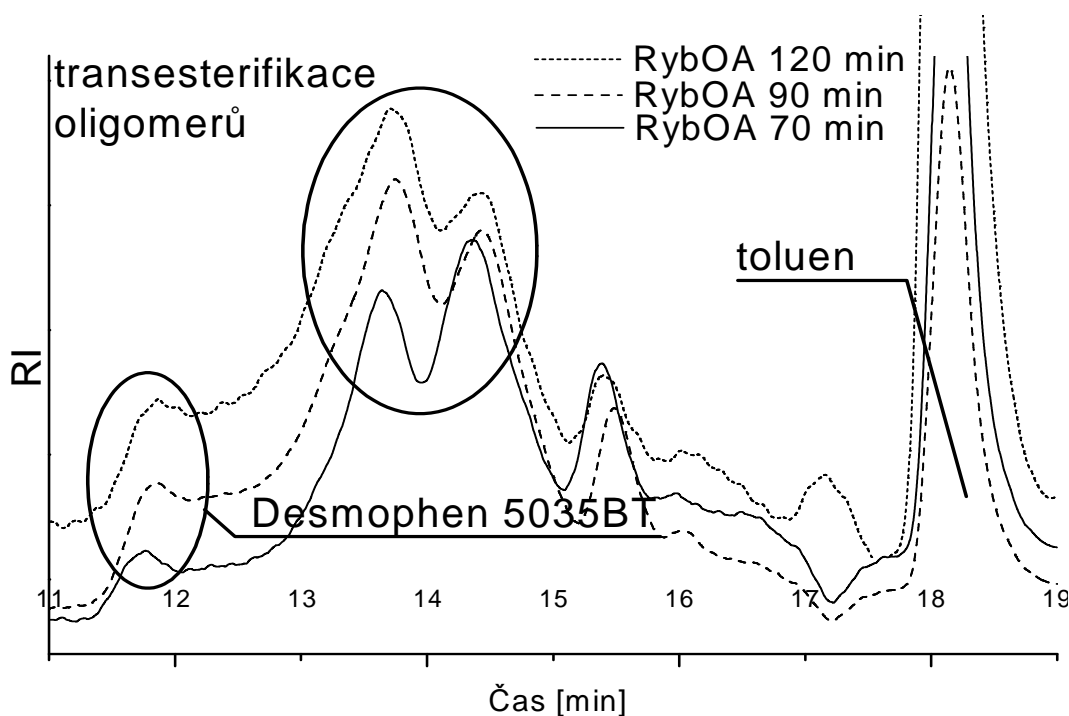
Druhým z polyolů použitých na depolymeraci PUR pěny byl polyol na bázi reesterifikovaného rybího oleje. Konkrétní podmínky rozkladu byly převzaty od Černé [6], která ve své práci provedla jeho optimalizaci. Recyklát byl připraven nekatalyzovaným rozkladem 87,15 g PUR3S ve 100 g RRO při teplotě 180 – 220 °C po dobu 120 minut. Teplota 180 °C dle receptury kolísala kvůli zvolené metodě ohřevu – topném hnězdě, kde není tepelná regulace dostatečně přesná. Tento rozklad a jeho recyklát byly nazvány RybOA.

U polyolu byly stanoveny základní charakteristiky OH číslo – 175 mg KOH/g, číslo kyselosti – 1,6 mg KOH/g, jodové číslo – 37,5 g I/100 g a viskozita 1480 mPa.s. Srovnání recyklátu s panenským výchozím polyolem (RRO) ukazuje Obrázek č. 9.



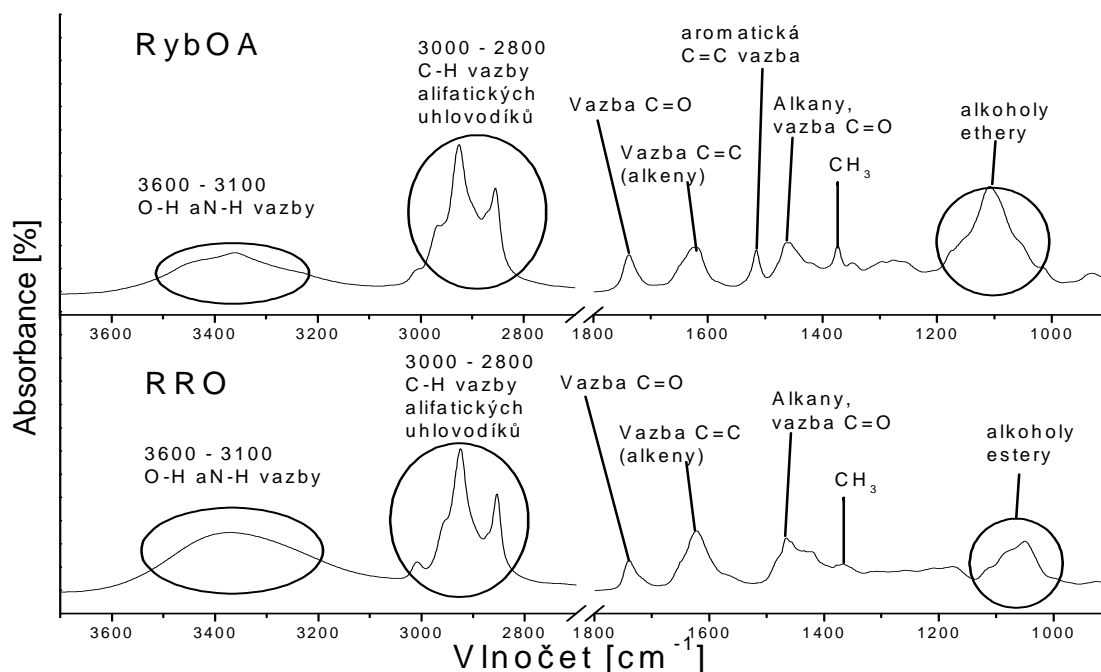
Obrázek č. 9: Porovnání spekter RRO a RybOA ze SEC – RI a UV detektoru

Ze vzorků recyklátu odebraných během rozkladu byly provedeny SEC-analýzy. Výsledek znázorňuje Obrázek č. 10. Podle průběhu se lze domnívat, že při delším tepelném rozkladu může docházet kromě depolymerace PUR, resp. obecně posunu distribuce molekulových hmotností k menším hodnotám, také ke zpětnému procesu, pravděpodobně k transesterifikaci uvolněných mastných kyselin vedoucí k nárůstu molekulové hmotnosti. Pík v retenčním čase cca 14,5 min se s postupující dobou rozkladu relativně snižuje vůči píkům v retenčním čase 13,75 min a 11,8 min.



Obrázek č. 10: Porovnání RI záznamů při depolymeraci PUR3S pomocí RRO ze vzorků odebraných v 70., 90. a 120. minutě rozkladu

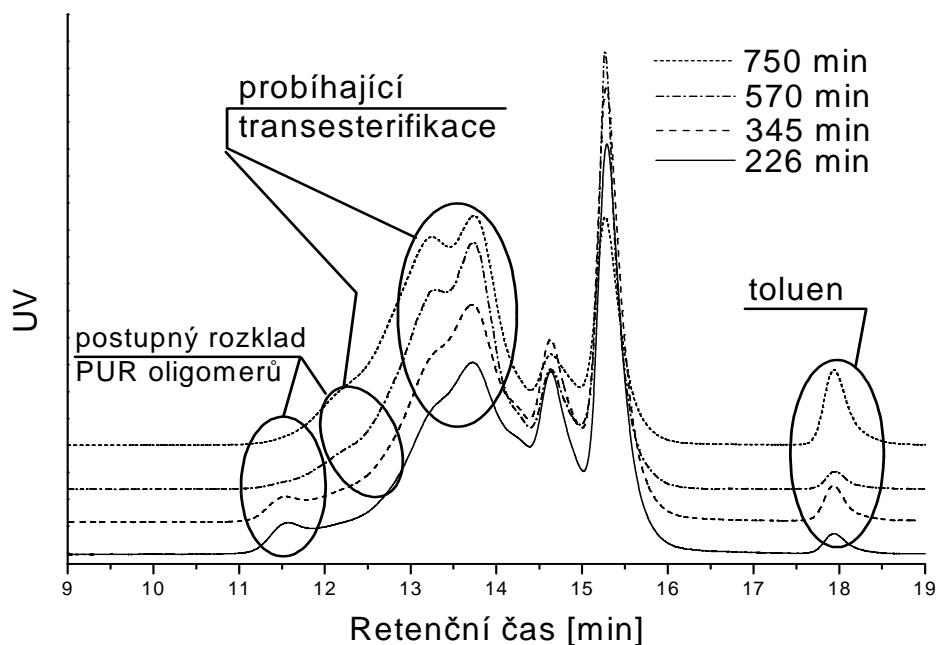
Pro srovnání recyklovaného i výchozího panenského polyolu byly provedeny analýzy FT-IR spektrometrem. Jejich záznamy ukazuje Obrázek č. 11. Na něm jsou vidět podobné průběhy jako u recyklátu RepOA a RRO, tedy pík s vlnočtem  $1516\text{ cm}^{-1}$ , který je pouze na křivce recyklovaného polyolu a je způsobený nenasycenými vazbami aromatických jader z isokyanátové složky původní modelové pěny (Suprasec 2496). Pík při vlnočtu  $1378\text{ cm}^{-1}$ , který je patrný na obou křivkách je indikací alkylové skupiny  $\text{CH}_3$ , která více absorbuje u recyklátu, kde je více těchto skupin kvůli přítomnosti propylenoxidových jednotek z Desmophenu 5035BT. Poslední výrazná odlišnost je pík mezi  $1000$  a  $1100\text{ cm}^{-1}$  u RRO, resp.  $1000 - 1200\text{ cm}^{-1}$  u RybOA. Ten znamená posun od esterových vazeb v původním panenském polyolu k etherovým vazbám v recyklátu. To je způsobeno jednak transesterifikací a jednak etherovými vazbami mezi monomery u polyolu Desmophen 5035BT.



Obrázek č. 11: Záznam IR spektra polyolu RRO a recyklátu RybOA

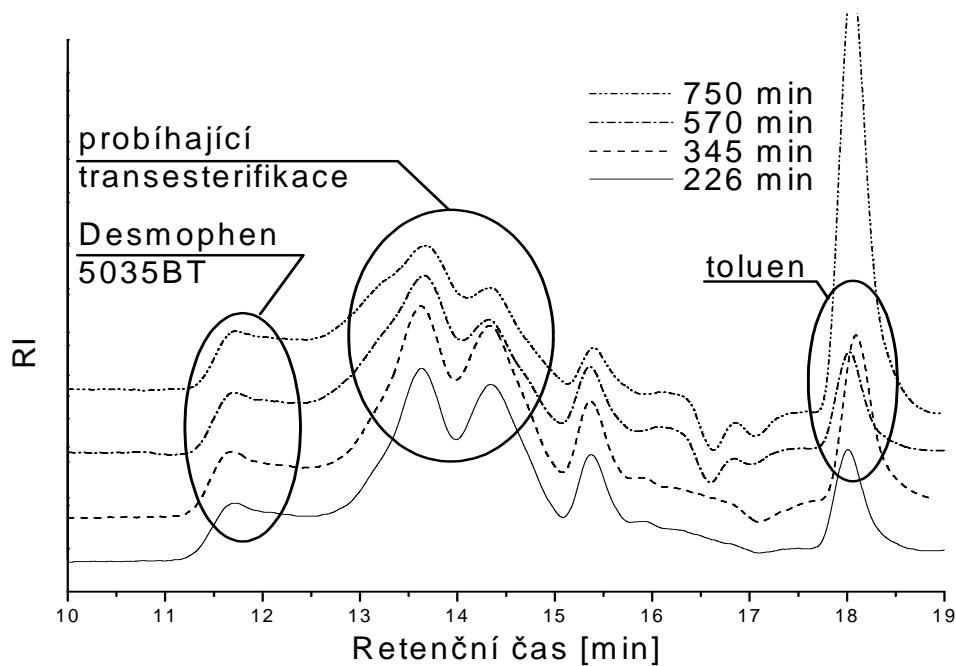
Pro některé aplikace, např. průmyslové pěnící systémy, byly parametry RybOA nevhodné, zejména vysoký obsah vody v polyolu. Také pro přesnější zpracování kinetických vlastností reakce isokyanátu a polyolu a výpočet kinetických konstant byl připraven polyol RybOB. Pro snížení obsahu vody v polyolu byl PUR3S nakrájený na kousky před depolymerací vysušen při teplotě 80 °C po dobu 24 hodin a do RRO bylo na tuto dobu přidáno molekulární síto na sušení (Sigma-Aldrich, Německo). Poměr reaktantů a katalytický systém byl zvolen stejný jako v rozkladu RybOA. Hmotnost složky PUR3S byla 87,17 g na 100 g RRO. Katalyzátor nebyl použit žádný. Porovnání výchozích podmínek s ostatními rozklady uvádí Tabulka č. 7 (na str. 38). Doba rozkladu nebyla předem stanovena a měla být určena podle průběžných analýz depolymerace pomocí SEC.

Rozklad probíhal v solné lázni s regulací výkonu při stanovené teplotě 180 °C. Během dvou hodin rozkladu však nedošlo k rozpuštění pěny a proto byla teplota od 120. minuty zvýšena na 200 °C. Úplné rozpuštění bylo vizuálně indikováno v 226. minutě od začátku. V SEC-analýze vzorku však byly zaznamenány oligomery, jak ukazuje Obrázek č. 12.



Obrázek č. 12: Záznam UV detektoru ze SEC analýzy rozkladu RyBOB

Na něm je vidět postupná depolymerace pěny a zároveň také transesterifikace mastných kyselin. Ta je zřejmější ze záznamu RI detektoru, který uvádí Obrázek č. 13



Obrázek č. 13: Záznam RI detektoru ze SEC analýzy rozkladu RyBOB

Po 395. minutě rozkladu byla odebrána přibližně polovina recyklátu, která byla označena jako polyol RyBOB1, a zbytek byl ponechán rozkladu pro ověření transesterifikace a jejího možného dopadu na vlastnosti polyolu, případně vlastnosti jeho produktů. V 750. minutě byl rozklad ukončen, baňka s recyklátem odstavena od zdroje tepla a ponechána chlazení při laboratorní teplotě. Tento vzorek byl nazván RyBOB2.

Pro oba vzniklé polyoly byly stanoveny základní parametry. OH číslo je 178 mg KOH/g pro polyol RybOB1, resp. 179 mg KOH/g pro RybOB2, číslo kyselosti 0,315 mg KOH/g, resp. 0,271 mg KOH/g, obsah vody 0,21 hm % resp. 0,15 hm % a viskozita 1300 mPa.s resp. 1550 mPa.s. Srovnání s ostatními polyoly uvádí Tabulka č. 8.

### 3.1.4 Depolymerace reálné pěny pomocí polyolu na bázi rybího oleje

Jako ověřující experiment pro reálné podmínky byl použit RRO pro rozklad odpadní PUR pěny získané dekompozicí autovraku. Bez znalostí parametrů této pěny nebylo možné více optimalizovat výchozí podmínky, proto byla použita stejná receptura jako v případě RybOA, resp. RybOB. Podíl reálné pěny byl 87,05 g na 100 g RRO. Jako katalyzátor byl použit DEA, který byl přidán v průběhu rozkladu pro úpravu podmínek.

Rozklad probíhal v solné lázni, která byla přehřátá na 180 °C. Po 150 minutách byla rozpuštěna pouze malá část vsázky pěny, proto byla teplota zvýšena na 200 °C. V 220. minutě byla vizuálně indikováno rozpuštění kusů pěny doprovázené vznikem dvoufázového systému, který mohl být způsoben větším množstvím nerozložených oligomerů. Proto bylo v 270. minutě přidáno 1,15 g DEA z důvodů katalýzy depolymerace. Část spodní nerozpuštěné fáze stále zůstávala v systému. Rozklad byl ukončen po 580 minutách. Po zchladnutí a filtraci polyolu bylo zjištěno, že se jedná o plnivo přidané do PUR pěny. Plnivo nebylo dále analyzováno. Výsledný polyol byl nazván RepOC.

U polyolu byly stanoveny některé základní charakteristiky, tedy OH číslo – 152 mg KOH/g, číslo kyselosti – 1,339 mg KOH/g a obsah vody – 0,52 hm %. Porovnání RybOC s ostatními recykláty uvádí Tabulka č. 8

Tabulka č. 7: Porovnání parametrů rozkladů PUR pěn

Název rozkladu	Množství PUR pěny [g]	Množství polyolu [g]	Katalyzátor/ množství [g]	Teplota rozkladu [°C]	Doba rozkladu [min]
RepOA	49,73	100	---/---	180 – 230	120
RybOA	87,15	100	---/---	180 – 220	120
RybOB	87,17	100	---/---	180 – 200	750
RybOC	87,05	100	DEA/1,15	180 – 200	580

Tabulka č. 8: Porovnání parametrů recyklátů

Název rozkladu	OH číslo [mg KOH/g]	Číslo kyselosti [mg KOH/g]	Jodové číslo [g I/100 g]	Obsah vody [hm %]	Viskozita [mPa.s]
RepOA	176	1,613	38,3	0,20	640
RybOA	175	1,611	37,5	0,31	1480
RybOB1	178	0,315	---	0,21	1300
RybOB2	179	0,271	---	0,15	1550
RybOC	152	1,339	---	0,52	---

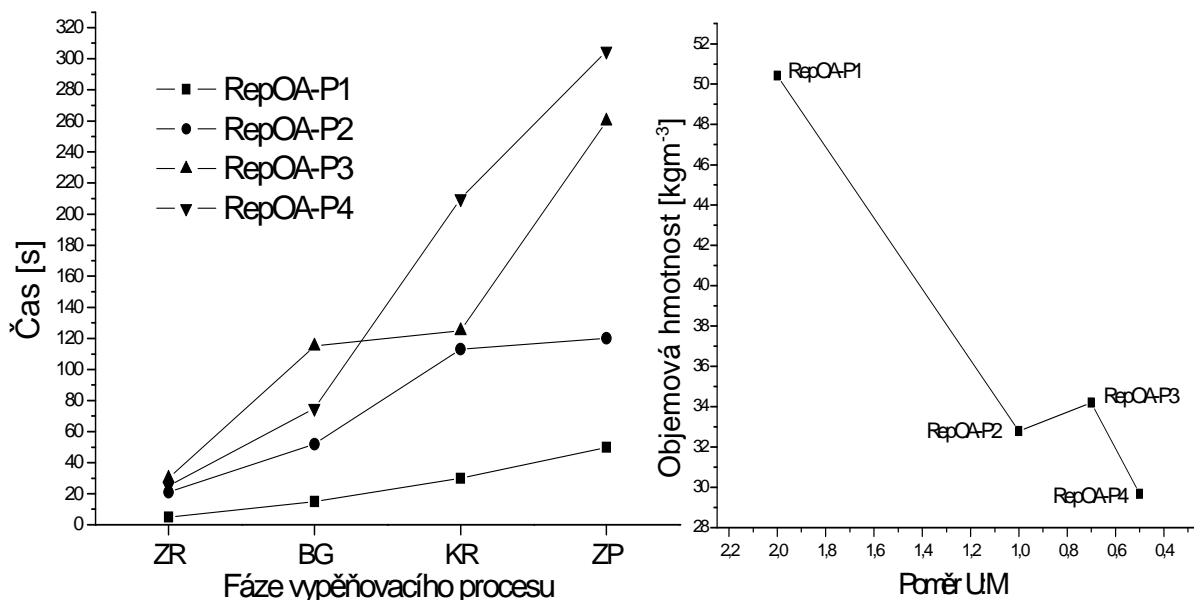
### 3.2 Příprava polotvrdých pěn

Při přípravě pěn je rozhodující OH číslo polyolu. V případě recyklátů spadá jejich hodnota do oblasti polotvrdých pěn. Tyto pěny mají podobné složení jako modelová pěna PUR3S kromě použitého polyolu. Reakční směs tedy obsahuje recyklovaný polyol, aromatický isokyanát, zde byl použitý Suprasec 2496 s obsahem NCO skupin 7,6 mmol/g, destilovanou vodu jako a v rámci katalytického systému DABCO podporující vypěňování a DBTDL podporující zesíťování. Pro otestování tohoto postupu pro polyoly RepOA a RybOA byly zvoleny řady s poměrem NCO/OH = 1 a 1,1 a proměnným poměrem U:M od 2 do 0,5. U pěn byla během procesu vypěňování sledována rychlost tohoto procesu a po skončení bylo provedeno stanovení objemové hmotnosti a analýza TGA – FTIR. Po zjištění optimálních podmínek byly připraveny 3 větší vzorky pěn z recyklátů RepOA, RybOA a RybOC, které byly použity na tlakové zkoušky.

#### 3.2.1 Příprava experimentálních pěn

##### *Pěny z recyklátu RepOA, NCO:OH = 1*

Poměry reaktantů použitých při přípravě PUR pěn z RepOA s poměrem NCO:OH = 1 jsou uvedeny na listu Příloha č. 1. Všechny připravené pěny měly konzistentní nedrobivý charakter. Grafické porovnání vypěňovacích procesů ukazuje Obrázek č. 14. Podle něj je zřejmé, že nejreaktivnější systémy jsou u nejtěžší pěny s minimálním množstvím vody a tedy M vazeb. V tomto případě se však může jednat také o účinek většího množství katalyzátoru DBTDL, který podporuje síťující reakci.

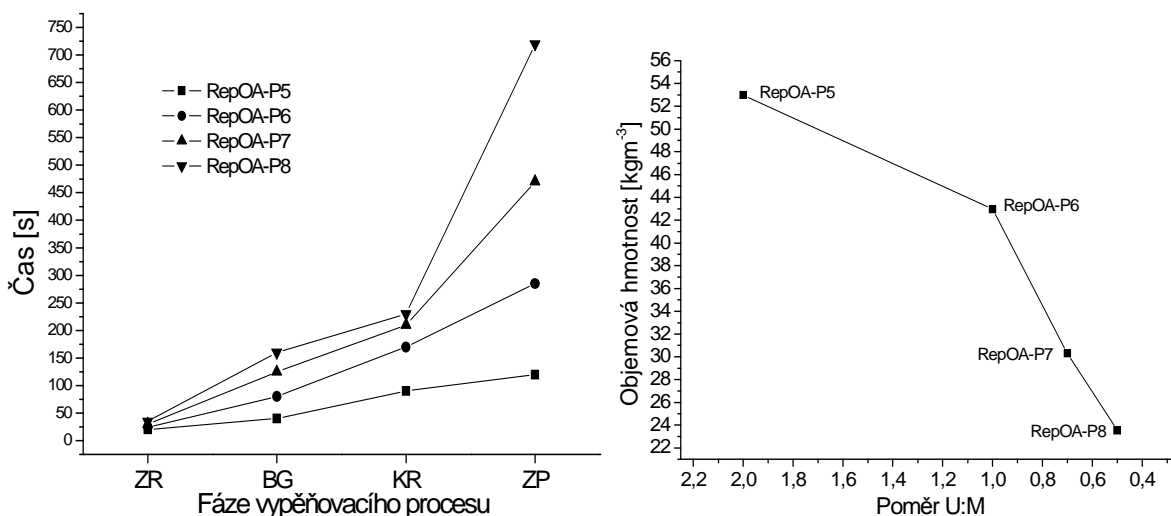


Obrázek č. 14: Porovnání časů vypěnění a objemové hmotnosti u pěn připravených z recyklátu RepOA při U:M = 1,0

Graf hustoty pění v závislosti na poměru U:M ukazuje nemonotónní průběh závislosti na klesající hodnotě poměru U:M. To mohlo být způsobeno horším smísením složek v reakční směsi, případně větším podílem katalyzátorů, zejm. DABCO.

#### ***Pěny z recyklátu RepOA, NCO:OH = 1,1***

Další řada pěn byla připravena z RepOA s desetiprocentním přebytkem NCO skupin, jinak za stejných podmínek. Podíly reaktantů uvádí Příloha č. 1. Všechny pěny z této řady měly konzistentní strukturu jako v předchozím případě. Od předchozích experimentů se odlišovaly pouze rychlostí vypěňovacího procesu a poté objemovou hmotností, jak ukazuje Obrázek č. 15.

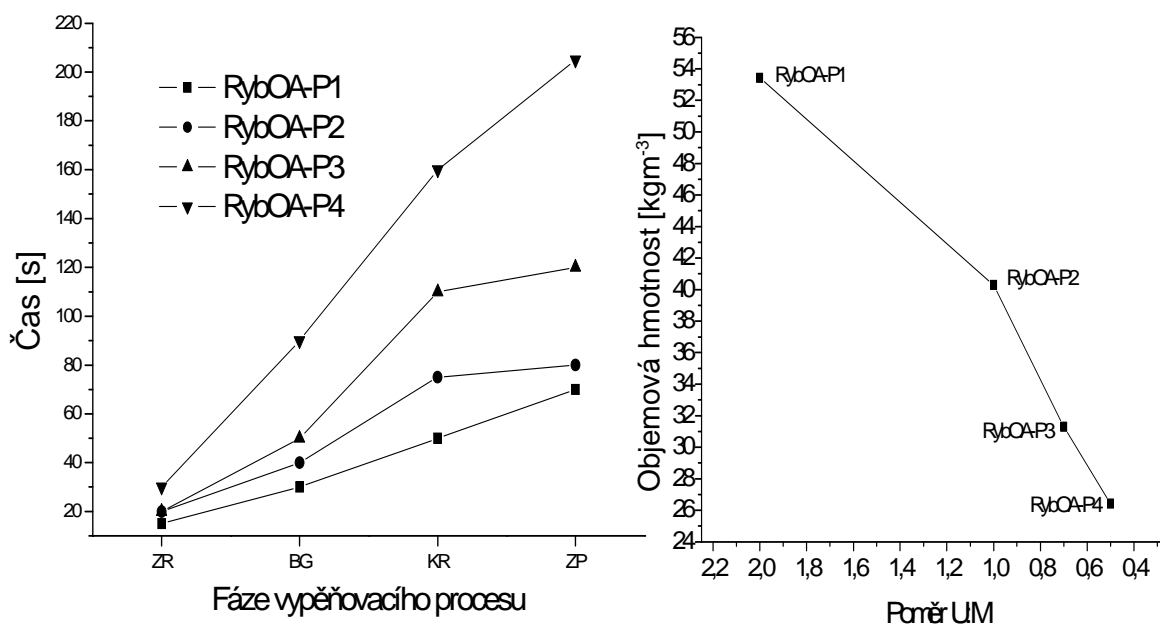


Obrázek č. 15: Porovnání časů vypěnění a objemové hmotnosti u pěn připravených z recyklátu RepOA při U:M = 1,1



### ***Pěny z recyklátu RybOA, NCO:OH = 1,0***

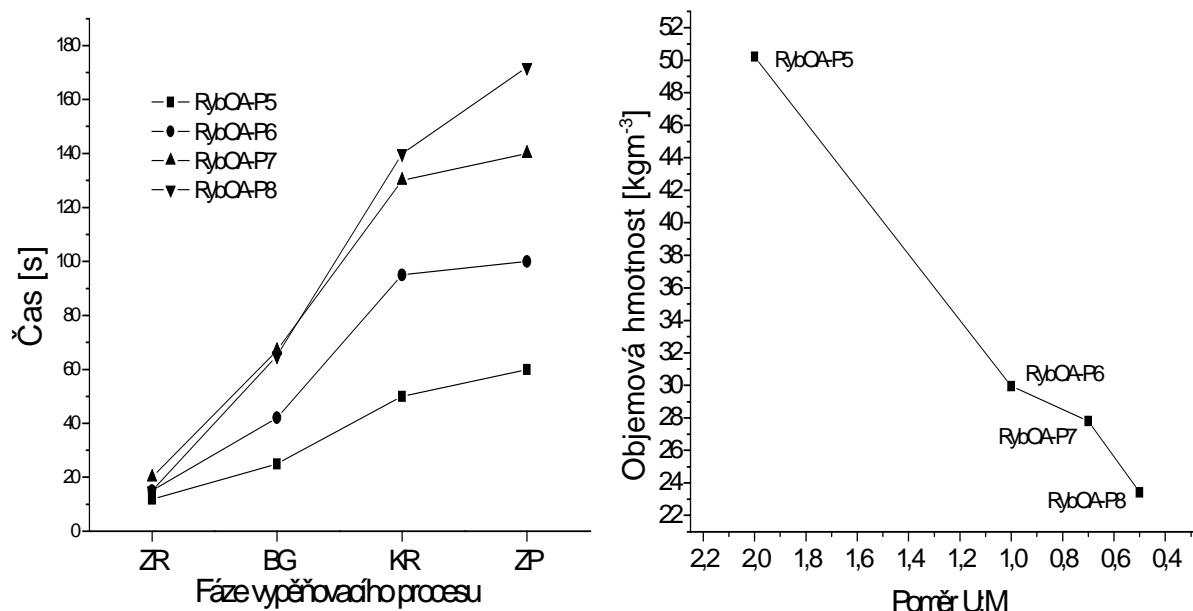
Reakční směsi ze kterých byly připraveny pěny s recyklátem RybOA a poměrem NCO:OH = 1 uvádí Příloha č. 1. Všechny tyto pěny jsou charakterizovány konzistentní strukturou a podobným průběhem vypěňovacího procesu, s výjimkou vzorku RybOA-P4, který měl na začátku po ZR pomalejší růst než ostatní vzorky z této řady a pozdější sesítnění, které se projevilo roztečením přes okraj formy po jejím přesazení. Rychlosti vypěňovacího procesu a objemové hmotnosti ukazuje Obrázek č. 16.



Obrázek č. 16: Porovnání časů vypěnění a objemové hmotnosti u pěn připravených z recyklátu RybOA při U:M = 1,0

### ***Pěny z recyklátu RybOA, NCO:OH = 1,1***

Druhá zkušební řada pěn z recyklátu RybOA s parametrem NCO:OH = 1,1 byla připravena dle receptury, kterou uvádí Příloha č. 1. Připravené pěny měly také konzistentní strukturu a podobný průběh procesu vypěňování jako u předchozích pokusů. Odlišovala se pouze pěna s největším podílem M struktur, a to v rychlosti počátečního vypěňování od bodu ZR. Průběh vypěňování a hustotu pěny ukazuje Obrázek č. 17.

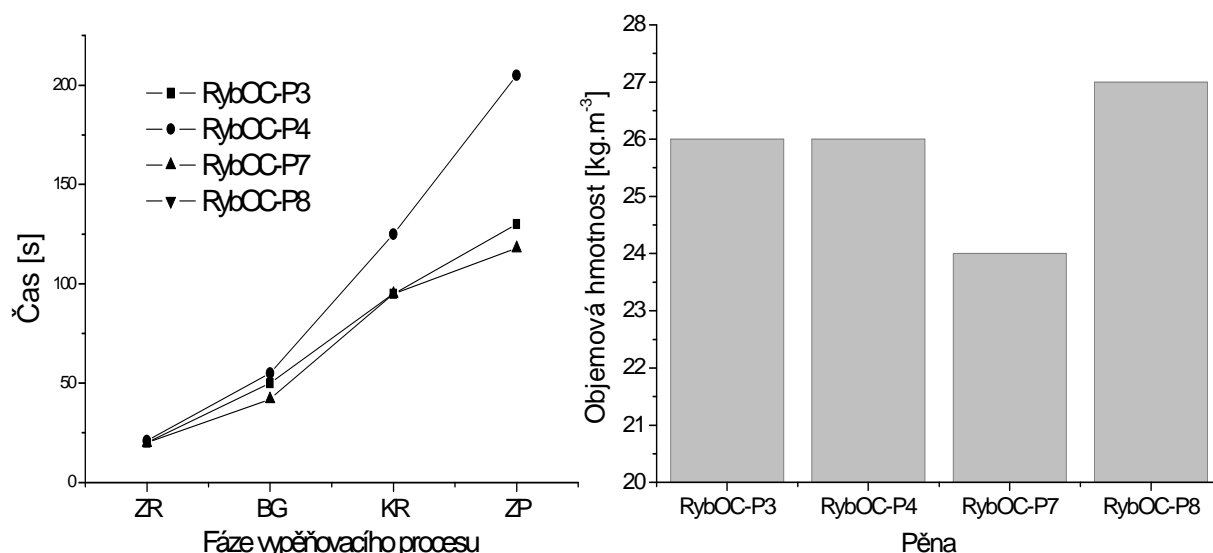


Obrázek č. 17: Porovnání časů vypěnění a objemové hmotnosti u pěn připravených z recyklátu RybOA při U:M = 1,1

U pěn s větším podílem močovinových struktur dochází k vypěnění i zesítnění struktur pomaleji, ale pěny mají nižší hustotu a šetří tak reagenty, což je v praxi žádoucí. Překvapivě se ukázalo, že i přes relativně nízký obsah OH skupin v recyklovaném polyolu (nízké OH číslo) lze formulovat nízkohustotní pěny s volnou objemovou hmotností cca  $25 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  bez toho, aniž by docházelo k nežádoucímu kolapsu pěny a zhroucení buněčné struktury v průběhu vypěňování.

### ***Pěny z recyklátu RybOC***

Pro ověření vlastností rozkladu reálné pěny, byl připraven také velký blok pěny z recyklátu RybOC. Na základě předchozích experimentálních formulací pěn z recyklátů RepOA a RybOA byly pro optimalizaci pěn z recyklátu RybOC ještě formulovány pěny s nižší hustotou (P3, P4, P7 a P8). Vlastnosti vypěňovacího procesu a hustotu pěn graficky znázorňuje Obrázek č. 18.



Obrázek č. 18: Porovnání časů vypěnění a objemové hmotnosti u pěn připravených z recyklátu RybOC

Různé průběhy vypěňování a odchylky v objemových hmotnostech vzorků ukazují velký vliv katalyzátorů na podmínky vypěňování i výsledné vlastnosti pěny. Ten lze využít pro získání přesně požadovaných vlastností produktu. Z hlediska konkrétní aplikace je tedy nutné vyvinuté receptury optimalizovat a charakterizovat PUR pěny dle požadavků na užité vlastnosti výrobku. Základní charakteristiky pěn, připravených podle vyvinutých receptur jsou uvedeny v kapitole 3.2.3.

### 3.2.2 Příprava pěn pro tlakové zkoušky

Pro tlakové zkoušky byly na základě receptur vybraných z předchozí kapitoly připraveny vzorky PUR pěn ve formě o objemu cca 4 dm<sup>3</sup>. Receptury byly zvoleny na základě předchozích experimentů s přihlédnutím k recepturám a charakteristikám komerčně dostupných PUR pěn, především z hlediska minimalizace obsahu isokyanátu (cenově dražší složka) a výsledné volné objemové hmotnosti PUR pěn v rozmezí 25 - 30 kg.m<sup>-3</sup>.

### ***Pěna RepOA-VP***

Tato pěna byla vytvořena podle receptury RepOA-P4 (NCO:OH = 1,0, U:M = 0,5), výsledná hustota pěny byla stanovena na 21 kg.m<sup>-3</sup>.

### ***Pěna RybOA-VP***

Tato pěna byla připravena podle receptury RybOA-P3 (NCO:OH = 1,0, U:M = 0,7) s výslednou hustotou 23 kg.m<sup>-3</sup>.

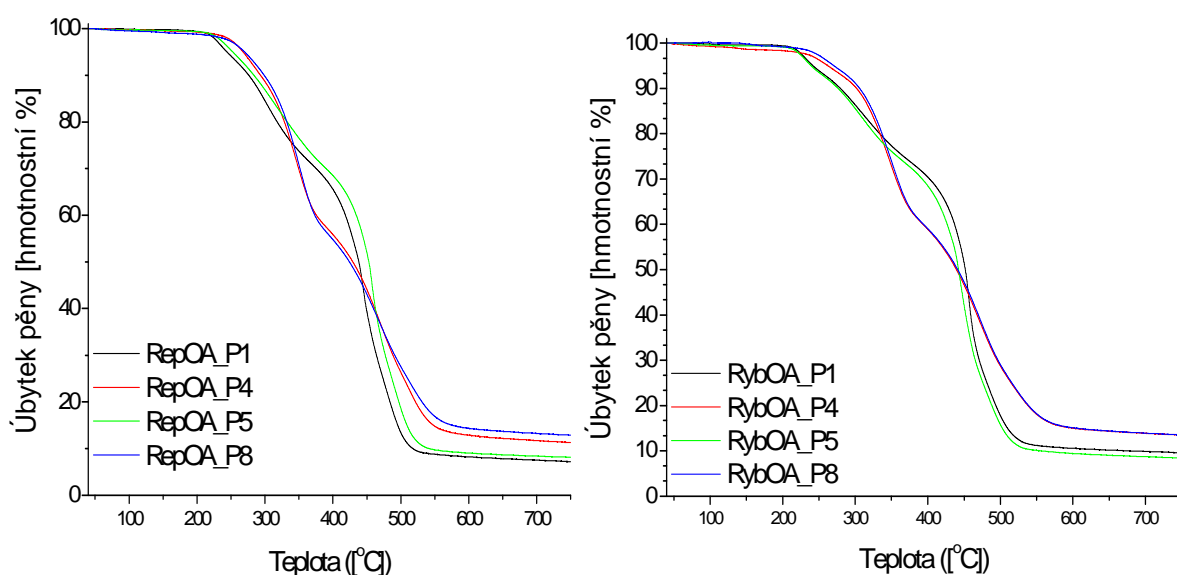
### ***Pěna RybOC-VP***

Parametry této reakce byly zvoleny z receptury RybOC-P7, tedy systém s 10% přebytkem isokyanátových skupin v reakční směsi a poměr U:M = 0,7. Hustota výsledné pěny byla stanovena na 28 kg.m<sup>-3</sup>.

## **3.2.3 Další charakterizace připravených pěn**

### ***Termogravimetrická analýza***

Pro zjištění degradačního chování připravených PUR pěn při zvýšené teplotě byly vzorky testovány metodou TGA. Křivky tepelné degradace ukazuje Obrázek č. 19.



Obrázek č. 19: TG záznamy PUR pěn z recyklátů RepOA a RybOA v dusíkové atmosféře

Na záznamech termogravimetrických (TG) křivek PUR pěn z recyklátů RepOA a RybOA je možné u obou typů recyklátů sledovat podobné průběhy. Pěny (P1, P5) s obsahem U/M = 2 začínají degradovat přibližně při teplotě 225 °C a pěny (P4, P8) s obsahem U/M = 0,5 při teplotě 250 °C, a to u obou recyklátů. To může být způsobeno větší koncentrací U a M vazeb ve struktuře PUR pěny, případně i rozkladem méně stabilních alofanátových nebo biuretových vazeb, které by, zvláště u receptur s přebytkem NCO skupin, měly vznikat také. Tabulka č. 9 ukazuje u připravených PUR pěn koncentrace U a M struktur

vypočtené dle vzorce XII a teplotu, kdy došlo u těchto pěn k 5% hmotnostnímu úbytku během TGA v dusíkové atmosféře ( $T_{5\%}$ ).

Dle průběhu lze TG křivky rozdělit na tři resp. čtyři části oddělené lokálním maximem rychlosti tepelné degradace. U těžkých pěn (P1, P5) lze najít tři výrazná lokální maxima, u lehkých pěn (P4, P8) jsou výrazná maxima dvě. Ta mohou být vysvětlena také poměrem skupin (U, M, A, B) tvořících síťovou strukturu PUR pěny. Teploty, ve kterých se tato lokální maxima nacházejí, udává Tabulka č. 9. První krok u těžkých pěn (P1, P5), který se objevuje mezi 210 – 250 °C, byl způsoben uvolněním struktur nezabudovaných do PUR sítě, příp. rozkladem některých peroxidových vazeb, které mohly vzniknout z nenasyčených vazeb původního panenského polyolu [50]. V dalším kroku, který je v rozmezí 340 – 360 °C u lehkých (P4, P8), resp. okolo 310 °C u těžkých pěn (P1, P5), došlo k dekompozici urethanových případně močovinových struktur. Podle Li-Honga [50] klesá termostabilita vazeb v tomto pořadí:  $M > U > B > A$ . Třetí degradační krok, který je při teplotách přesahujících 400 °C odpovídá dekompozici měkkého segmentu, tedy polyolové složky. [48][49][50][51]

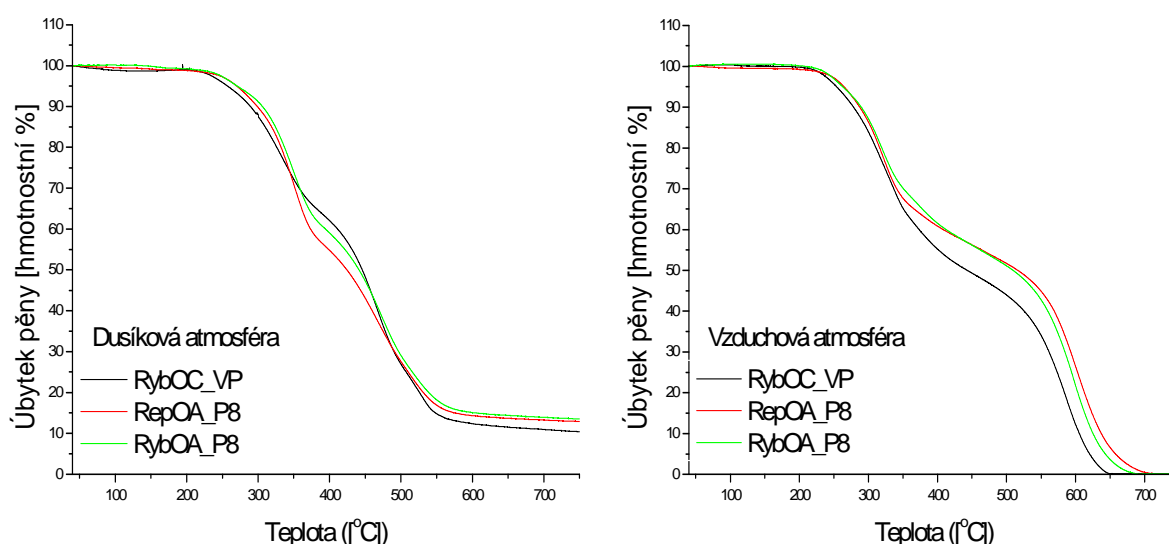
Poslední část TG křivky zahrnuje termickou degradaci za tvorby pyrolýzního zbytku, který u pěn s vyšším obsahem M struktur (P4, P8) tvoří přibližně 13 % hmotnosti vzorku, zatímco u pěn s nižším obsahem M struktur (P1, P5) je to méně než 10 % hm. To je způsobeno vyšším obsahem isokyanátu a tedy větším množstvím aromatických struktur, které v podmínkách pyrolýzy vedou k produkci pevného zbytku. Přesné hodnoty uvádí Tabulka č. 9.

Tabulka č. 9: Poměr U a M struktur v PUR pěnách z recyklátů RepOA, RybOA a RybOC a jejich charakteristiky z průběhu TG záznamu

Vzorek	U [mmol/g]	M [mmol/g]	U+M [mmol/g]	$T_{5\%}$ [°C]	$T_{\max 1}/T_{\max 2}/T_{\max 3}$ [°C]	Pyrolýzní zbytek [% hm]
RepOA-P1	1,766	0,862	2,629	244	233/301/444	7,2
RepOA-P4	1,119	2,092	3,211	268	---/346/469	11,3
RepOA-P5	1,709	0,971	2,680	253	249/313/458	8,1
RepOA-P8	1,016	2,287	3,303	270	---/350/469	12,9
RybOA-P1	1,732	0,914	2,646	2428	230/310/457	9,6
RybOA-P4	1,077	2,163	3,240	262	---/347/470	13,5
RybOA-P5	1,722	0,934	2,656	239	233/310/444	8,4
RybOA-P8	1,037	2,239	3,276	271	---/349/473	13,5
RybOC-VP	1,130	1,831	2,961	257	---/333/466	10,4

TG křivky PUR pěn z různých recyklátů jsou si podobné i přes rozdíly ve složení původních panenských polyolů. Větší vliv na termodegradaci tedy zřejmě má obsah U a M struktur, případně alofanátových (A) a biuretových (B) struktur, resp. jejich vzájemný poměr. Výrazněji se neliší ani průběhy vzorků se stechiometrickým poměrem NCO/OH od vzorků s desetiprocentním přebytkem NCO skupin. Z toho vyplývá, že již při stechiometrickém poměru NCO/OH dochází ke kompletní konverzi monomerních složek a k jejich zabudování do trojrozměrné síťové struktury PUR pěny a není proto potřeba použít nadbytek isokyanátové složky.

Tyto údaje byly ověřené také pro PUR pěny připravené z recyklátu reálné pěny (RybOC). TG záznamy porovnání lehkých pěn (P8) jak v dusíkové tak vzduchové atmosféře z recyklátů RepOA a RybOA s lehkou pěnou RybOC-VP, připravené na základě lehké pěny (P7), graficky znázorňuje Obrázek č. 20.



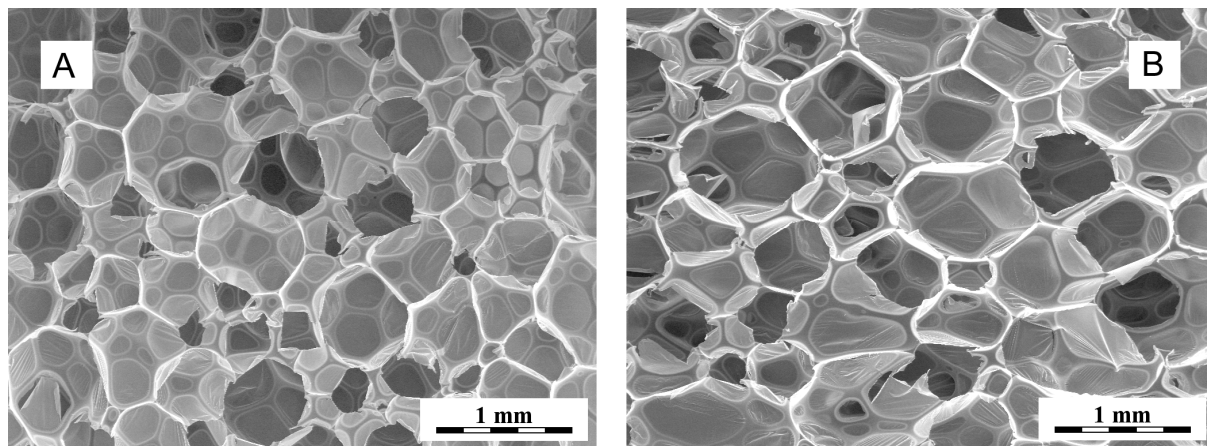
Obrázek č. 20: Porovnání TG křivek pěn z RepOA, RybOA a RybOC polyolů v dusíkové a vzduchové atmosféře

Z toho porovnání vyplývá, že i pěna z reálného recyklátu se chová při teplotní degradaci podobně jako pěna z recyklátů z modelových pěn. Pouze na TG křivce RybOC\_VP je od teploty přibližně 350 °C vidět rychlejší degradace.

### ***Rastrovací elektronová mikroskopie***

Při hodnocení struktury PUR pěn byly vybrané vzorky naskenovány elektronovým mikroskopem. Jednalo se vždy o dvě lehké (P1, P5) a dvě těžké (P4, P8) pěny z obou řad (RepOA, RybOA) a tři vzorky pěn určených pro tlakové zkoušky. Porovnávány byly velikost buněk, homogenita distribuce velikostí, případně i jejich protrhanost.

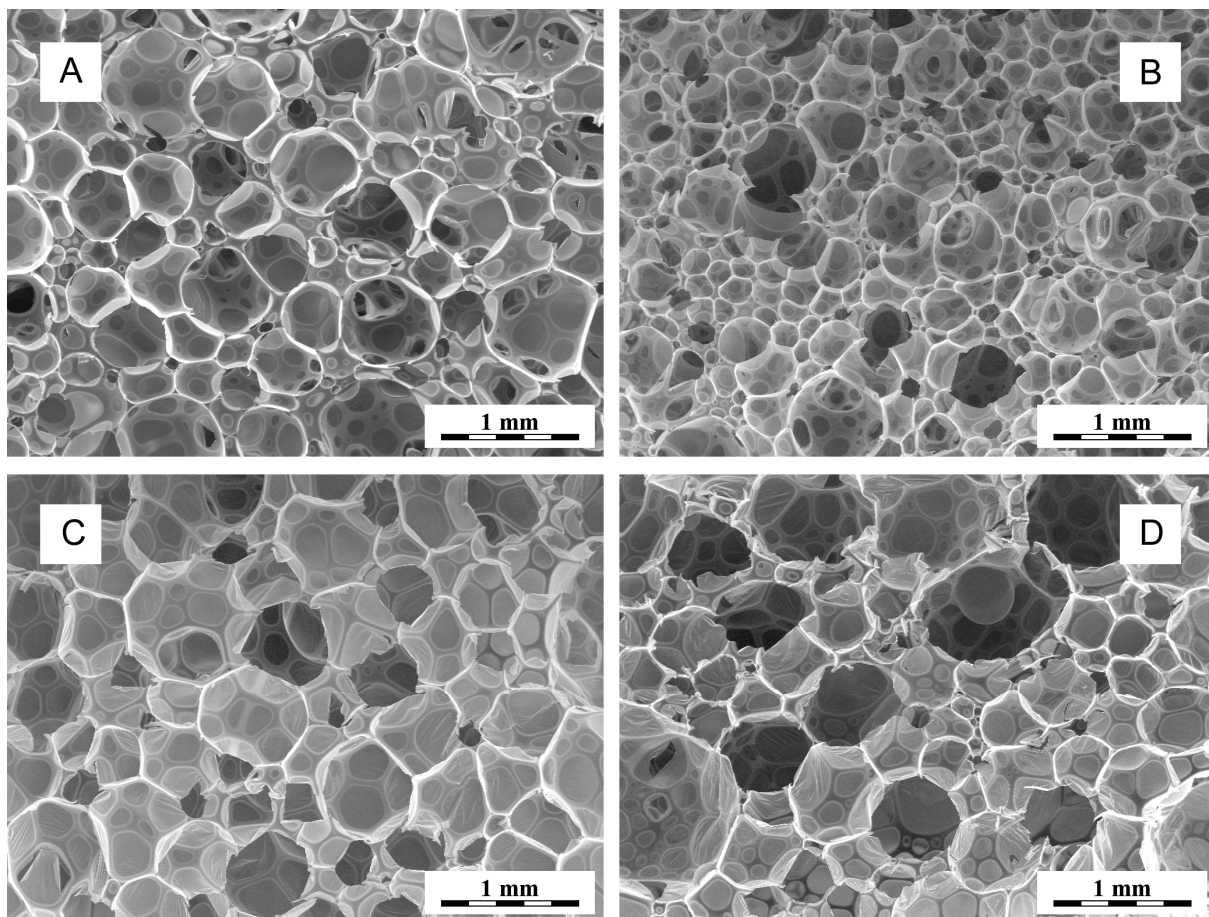
Je známo, že buňky volně vypěňovaných měkkých, polotvrdých či tvrdých PUR pěn nemají většinou ideálně kulový tvar, ale převládá u nich anizotropie [16]. Většinou jsou prodlouženy ve směru růstu, jak ukazuje Obrázek č. 21 na příkladu pěny RepOA-P8. Tato anizotropie potom způsobuje rozdílné především mechanické vlastnosti PUR pěny testované z různých směrů, např. tahové či tlakové vlastnosti.



Obrázek č. 21: REM-snímek pěny RepOA-P8: A) kolmo na směr růstu, B) podélně se směrem růstu (na obrázku vodorovně)

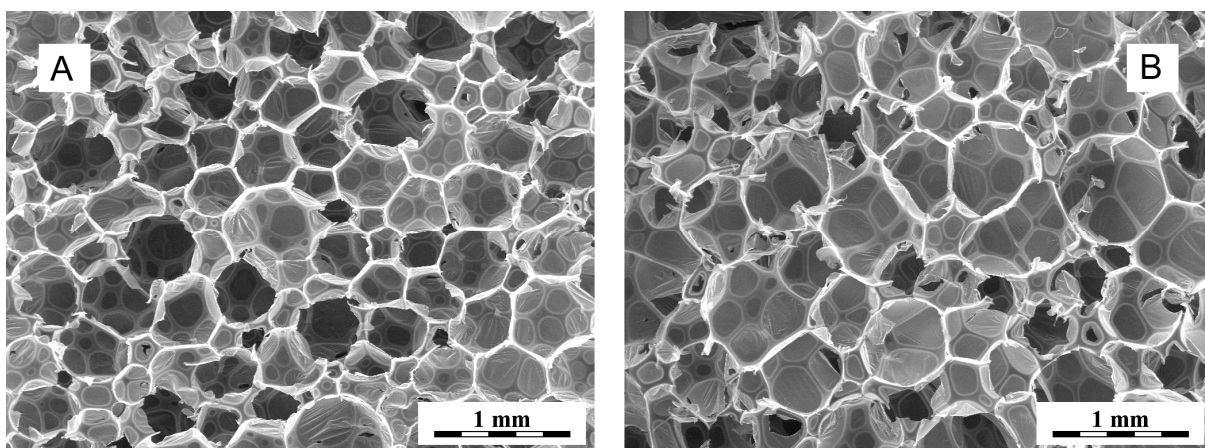
Komplexní srovnání PUR pěn vytvořených z recyklátů RepOA a RybOA a rozdíly mezi těžkými (P5) a lehkými (P8) pěnami ukazuje Obrázek č. 22. Z něj je patrné, že lehčí pěny obsahují větší buňky než těžké pěny, což je zřejmě způsobeno větším množstvím vznikajícího  $\text{CO}_2$  při reakci vody s isokyanátem během vypěňování. Vytvářená polymerní struktura nemá dostatečnou pevnost, dochází k protrhávání buněčných stěn a k jejich vzájemnému spojování.

Z porovnání pěn polyolů RepOA (A, C) a RybOA (B, D) je u recyklátu na bázi ŘO vidět větší homogenita velikostí buněk, proti širší distribuci u recyklátu na bázi RRO. To může být způsobeno několika faktory, např. větší heterogenitou složek obsažených v RRO, malými odchylkami v množství přidaného katalyzátoru nebo rozdíly v homogenizaci reaktantů. Větší buňky u pěny RybOA-P8 jsou způsobeny protržením a spojením několika menších v průběhu vypěňování.



Obrázek č. 22: Porovnání buněčné struktury těžkých (P5) a lehkých (P8) pěn a rozdílů mezi pěny z polyolů RepOA a RybOA, pomocí REM: A) RepOA-P5, B) RybOA-P5, C) RepOA-P8, D) RybOA-P8

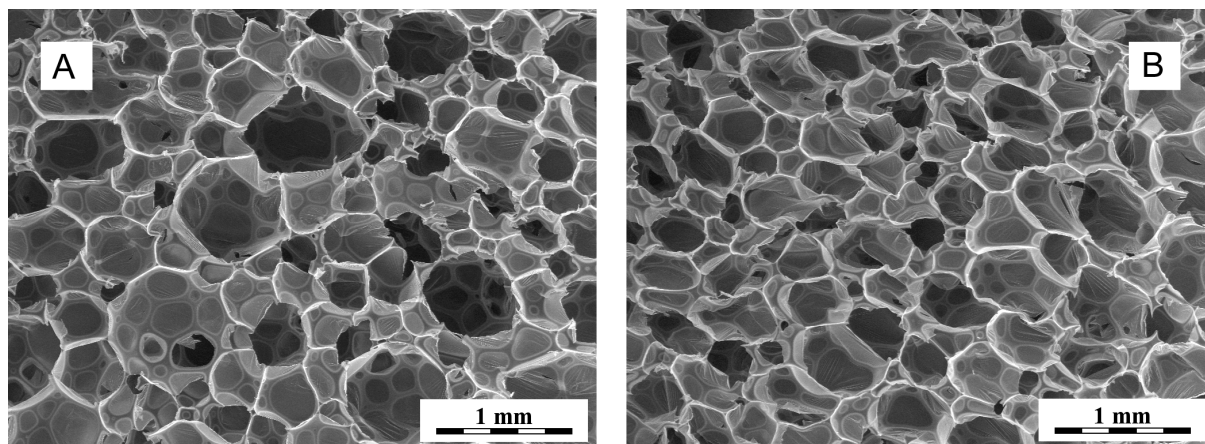
Z obou snímků, které ukazuje Obrázek č. 23, je vidět podobné rozložení protržených a celistvých buněk. V případě velkého bloku pěny (B) je distribuce větších buněk, než v případě experimentální pěny (A). To může být způsobeno podmínkami při homogenizaci reaktantů, kdy u většího množství nemuselo dojít ke stejnému promíchání jak jednotlivých složek, tak příměsí (nereaktivních) vzduchových bublin.



Obrázek č. 23: Porovnání vzorku experimentální pěny (A) a vzorku z velkého bloku (B) připraveného na základě stejné receptury pomocí REM: A) RepOA-P4, B) RepOA-VP



Porovnání recyklátu z reálné PUR pěny a z něj vytvořené pěny RybOC-VP uvádí Obrázek č. 24. Z něj je patrná vyšší homogenita buněk a zároveň distribuce menších velikostí buněk u pěny z recyklátu RybOC. To může být způsobeno přípravou reakční směsi (množství katalyzátoru, homogenizace směsi), ale také složením reálné pěny, zejm. polyolové složky.



Obrázek č. 24: Porovnání struktury PUR pěn z recyklátu modelové a reálné pěny, pomocí REM: A) RybOA-VP, B) RybOC-VP

Z analýzy PUR pěn z recyklovaných polyolů vyplynulo, že:

- 1) struktura pěn připravených z recyklátu RepO byla více homogenní než struktura pěn z RybO,
- 2) PUR pěny připravené z reakčních směsí s nižším poměrem U:M měly distribuci větších buněk, než pěny ze směsí s nižším poměrem U:M a
- 3) použití reálné PUR pěny nemělo žádný negativní vliv na parametry nově vytvořených PUR pěn.

### ***Tlakové zkoušky PUR***

Hodnoty napětí při 10% deformaci u testovaných pěn uvádí Tabulka č. 10. Jelikož tento test je určen pro tvrdé pěny, měla měření polotvrdých pěn rozdílné hodnoty a odlišné průběhy. Průměrné hodnoty byly přibližně o jeden řád nižší [1] a na křivce průběhu nedošlo k mezi kluzu ani při 40% deformaci. Tlaková energie tedy byla absorbována elastickými strukturami sítě.

Tabulka č. 10: Hodnoty napětí při 10% deformaci ( $\sigma_{10d}$ ) u pěn RepOA-VP, RybOA-VP a RybOC-VP měřeného kolmo a podélně na směr růstu pěny

$\sigma_{10d}$	RepOA-VP [kPa]		RybOA-VP [kPa]		RybOC-VP [kPa]	
	Kolmo	Podélně	Kolmo	Podélně	Kolmo	Podélně
Průměr	22,84	17,85	28,18	13,14	31,81	18,16
Směr. odchylka	1,30	4,41	2,01	6,40	2,54	0,43

### 3.3 Příprava kompaktní polyurethanové sítě

Příprava kompaktních chemicky sesíťených PUR materiálů (PUR sítí) byla od přípravy PUR pěn odlišná v absenci vody a katalyzátoru DABCO (viz receptura – kapitola 2.3.2 )

#### 3.3.1 Optimalizace přípravy kompaktních PUR sítí

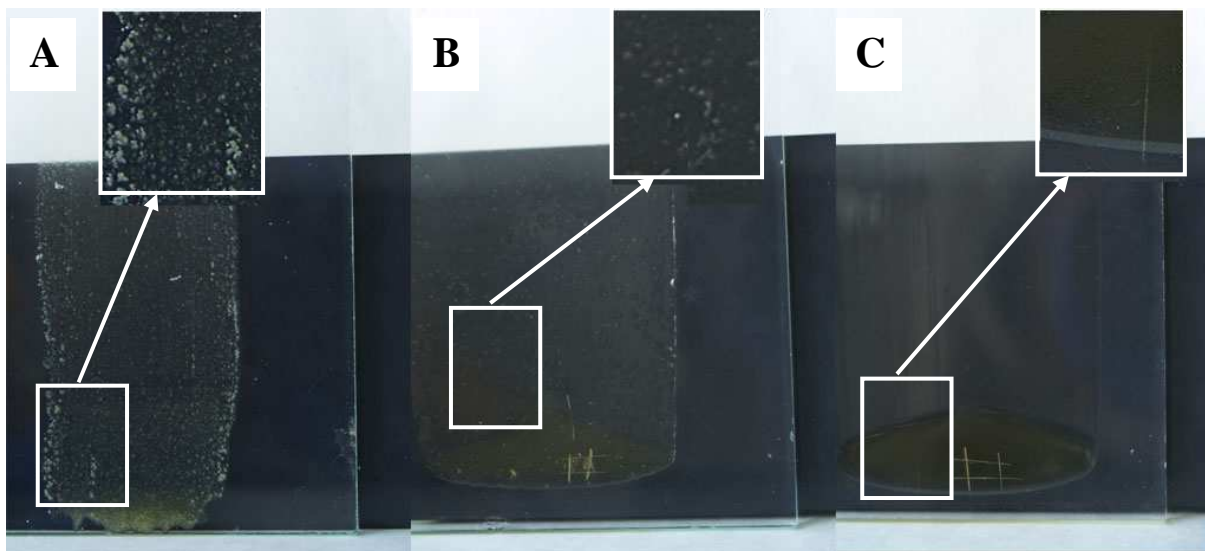
Přehled vytvořených PUR sítí je ukazuje Tabulka č. 11:

Tabulka č. 11: Přehled experimentálních kompaktních sítí

PUR síť	Teplota	Rozpouštědlo	Typ polyolu	Struktura
CP1	Laboratorní	---	RepOA	Nehomogenní
CP2	Laboratorní	---	RybOA	Nehomogenní
CP3	50 °C	---	RepOA	Nehomogenní
CP4	50 °C	---	RybOA	Nehomogenní
CP5	Laboratorní	Toluen 10 % hm	RepOA	Nehomogenní
CP6	Laboratorní	Toluen 10 % hm	RybOA	Nehomogenní
CP7	Laboratorní	Toluen 15 % hm	RepOA	Nehomogenní
CP8	Laboratorní	Toluen 15 % hm	RybOA	Nehomogenní
CP9	Laboratorní	Toluen 25 % hm	RepOA	homogenní
CP10	Laboratorní	Toluen 25 % hm	RybOA	Nehomogenní

Sítě CP1 a CP2 nebyly kvůli vysoké viskozitě polyolů dokonale promíchány před začátkem reakce. Sesíťení tak začalo ještě před během homogenizace směsi. Proto byla v pokusech CP3 a CP4 snížena viskozita zvýšením teploty. Polyadiční reakce ale probíhala rychleji, proto k úplné homogenizaci opět nedošlo a výsledkem byla nehomogenní PUR síť. U pokusů CP5 – CP10 bylo přidáváno postupně zvyšující se množství rozpouštědla. To mělo za následek snižování viskozity rozpuštěného polyolu a lepší homogenizaci směsi s isokyanátem. Postupně tak byly připravovány kompaktní PUR materiály s více homogenní strukturou. Pro recyklát RepOA bylo nalezeno optimum s rozpouštědlem v poměru 25 % hm. Ukázku struktury PUR sítí s různým obsahem rozpouštědla uvádí Obrázek č. 25.

Pro recyklát RybOA se ani při 25 % hm nepodařilo připravit čirý (homogenní) produkt, proto byly provedeny další experimenty s jinými rozpouštědly. Recyklát RybOA byl nahrazen recyklátem RybOB2 kvůli sníženému obsahu vody. Pokusy s cílem optimalizovat rozpustnost recyklovaných polyolů a homogenitu sítě byly s rozpouštědly aceton, MAK, MEK. Receptury a výsledky uvádí Tabulka č. 12



Obrázek č. 25: Řada kompaktních PUR: A) CP5, B) CP7, C) CP9

Tabulka č. 12: Experimenty rozpustnosti recyklátů v různých činidlech a parametry výsledných PUR sítí

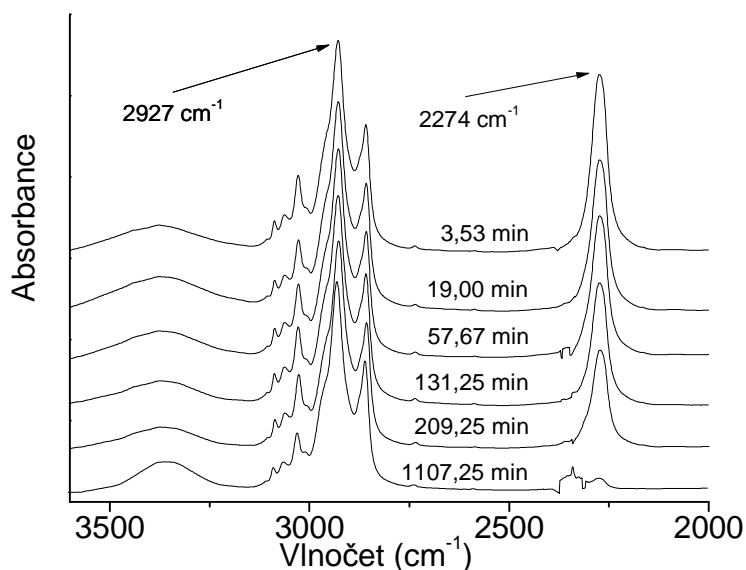
Pokus	Recyklát	Rozpouštědlo/ obsah ve směsi [% hm]	Homogenita PUR
RybOA-CT1	RybOA	Aceton/50	homogenní
RybOA-CT2	RybOA	MAK/50	nehomogenní
RybOA-CT3	RybOA	MEK/25	homogenní
RybOB2-CT1	RybOB2	MEK/25	nehomogenní
RybOB2-CT2	RybOB2	MEK/50	homogenní
RepOA-CT1	RepOA	MEK/50	Homogenní

### 3.3.2 Kinetika polyadiční reakce

Na základě předchozích experimentů byly vybrány vhodné receptury PUR sítí na bázi recyklovaných polyolů RepOA a RybOB2 pro sledování kinetiky polyadiční vytvrzovací reakce. Cílem kinetických měření bylo ověřit, zda dochází ke kompletnímu zreagování monomerních složek, porovnat oba recyklované polyoly z hlediska jejich reaktivity s vybraným isokyanátem a stanovit základní kinetické parametry vytvrzování (rychlostní konstantu polyadiční reakce, čas gelace, kritickou konverzi, atp.). Kinetika polyadiční reakce polyisokyanátu a polyolu byla sledována pomocí FTIR spektroskopie. Tabulka č. 13 uvádí recepturu PUR sítí pro sledování kinetiky jejich reakce. Její průběh byl sledován pomocí intenzity poklesu infračerveného absorpčního píku isokyanátové skupiny o vlnočtu  $2274\text{ cm}^{-1}$  s postupujícím časem, jak ukazuje Obrázek č. 26.

Tabulka č. 13: Receptura kompaktního PUR pro studium kinetiky reakce

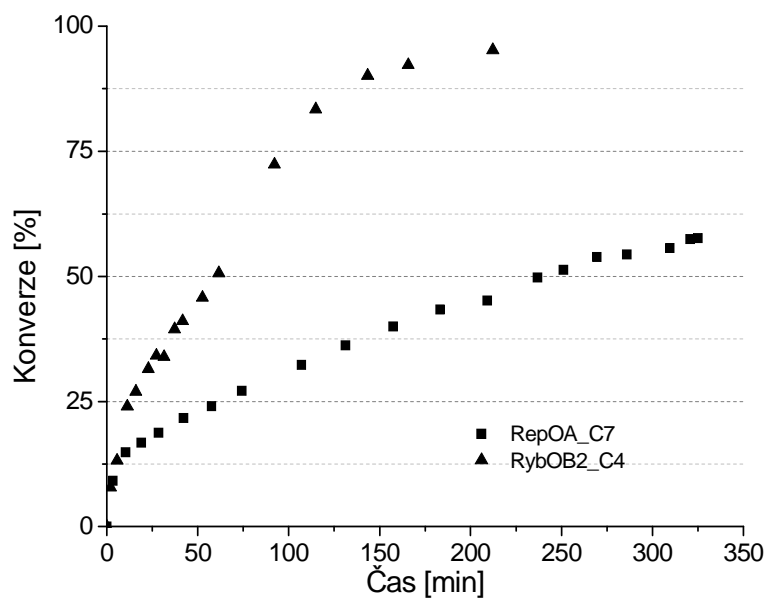
Experiment	Isokyanát	NCO:OH	Rozpouštědlo/ hm. poměr [%]	Katalyzátor/ hm. poměr [%]	Teplota [°C]
RepOA-C7	Desmodur N3600	1	MEK/50	DBTDL/0,005	30
RybOB2-C4	Desmodur N3600	1	MEK/50	DBTDL/0,005	30



Obrázek č. 26: IR spektrum reakčního systému RepOA-C7 v různých stádiích reakce

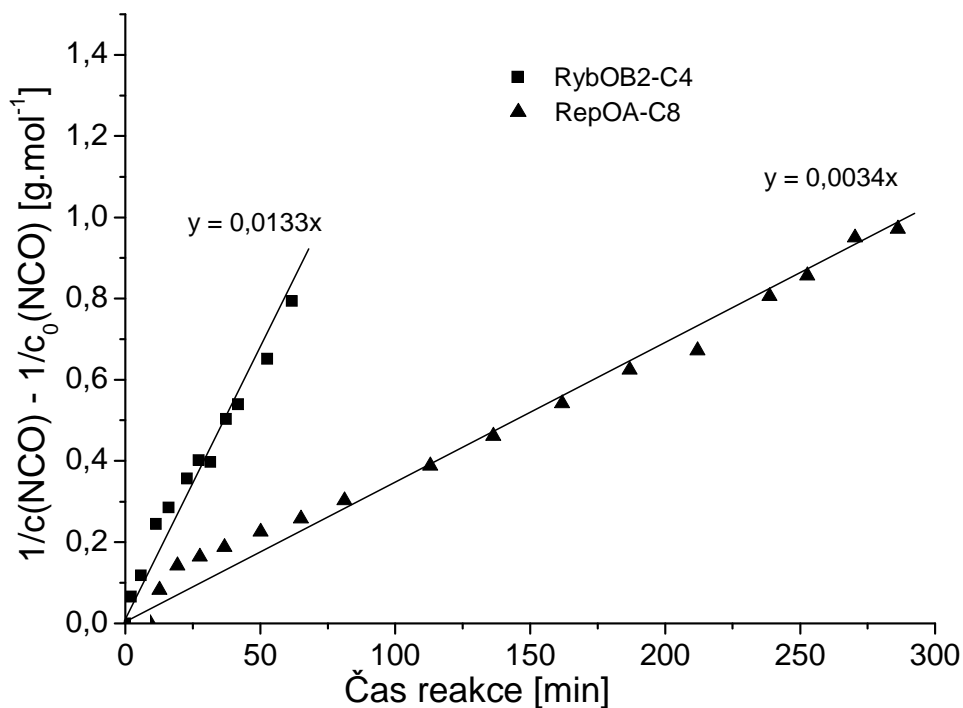
Konverzi NCO skupin u PUR sítí z obou recyklátů ukazuje Obrázek č. 27. Z něj je zřejmé, že u recyklátu připraveného z polyolu na bázi RRO byla rychlost reakce vyšší, resp. rychlostní konstanta větší.  $\tau_{50}$ , resp. 50% konverzi, dosáhla reakční směs RybOB2-C4 v čase 70 minut, reakční směs RepOA-C7 v čase 280 minut. Podle IR spekter reakčního systému RepOA-C7 bylo dosaženo 99 % až po 1100. minutě.

Již z průběhu konverze NCO skupin v čase bylo možné určit, že se nejedná o kinetiku druhého řádu v celém čase reakce a tedy že rychlostní konstanta bude proměnná v závislosti na koncentraci reagentů, resp. v závislosti na čase. To mohlo být způsobeno sekundárními reakcemi, např. tvorbou alofanátových struktur, reakce vody s isokyanátem, reakce aminů apod., katalytickým efektem produktů reakce atd. [55],[56],[57]. První část průběhu polymerační reakce obvykle končí před bodem gelace, který nastává okolo 65% konverze v závislosti na množství nesesítovaných částic (solu) [56].



Obrázek č. 27 : Konverze NCO skupin v závislosti na čase reakce pro reakční systém RepOA-C7 a RybOB2-C4

Linearizaci závislosti konverze NCO skupin na reakčním čase, provedené podle vzorce XI ukazuje Obrázek č. 28. Počáteční koncentrace, vypočtené rychlostní konstanty dle kinetiky druhého řádu v oblasti konverzí NCO skupin 0-50% pro recyklát RybOB2 a 0-54% pro recyklát RepOA a časy gelace uvádí Tabulka č. 14



Obrázek č. 28: Linearizace kinetiky druhého řádu reakcí RepOA-C7 a RybOA-C4

Tabulka č. 14: Rychlostní konstanty systémů RepOA-C7 a RybOB2-C4

Systém	$c_0(\text{NCO}) [\text{mol.l}^{-1}]$	$k [\text{g.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}]$	čas gelace [min]
RepOA-C7	1,23	$3,4.10^{-3}$	320
RybOB2-C4	1,29	$13,3.10^{-3}$	42,7

Po porovnání kinetiky systémů RepOA-C7 a RybOB2-C4 a jejich rychlostních konstant lze zhodnotit recyklát na bázi RRO jako více reaktivní. To může být způsobeno vyšším poměrem primárních a sekundárních hydroxylových skupin, větším množstvím primárních aminoskupin vzniklých při rozkladu PUR pěny, autokatalýzou některými reakčními složkami apod. Tímto experimentem byly nepřímo ověřeny předchozí závěry z příprav PUR pěn z recyklátů založených na polyolech na bázi RRO, které vykazovaly rychlejší průběh reakce (viz kapitola 3.2.1).

Na průběhu klesající koncentrace NCO, případně na křivce rostoucí konverze je také vidět rozdělení průběhu na několik částí s odlišnou reakční rychlostí. V první části je rychlost reakce nejvyšší, v poslední části nejnižší. To by mohlo být způsobeno autokatalýzou reaktantů, případně obsahem reaktivnějších či méně reaktivních vazeb, jejichž koncentrační poměry se s časem mění.

V práci Beneše [56] nebo Kaushika [57] jsou vidět lépe linearizované průběhy více odpovídající teoretickým propočtům kinetiky druhého řádu, ovšem Beneš [56] použil recyklát PUR pěny pomocí DPG a Kaushik [57] čistý polyol na bázi ricinového oleje, oba tedy byly homogennějšími směsmi, než v této práci použitý recyklát PUR pěny s polyolem na bázi přírodního oleje. Z těchto důvodů je možné se domnívat, že odchylky od ideálního průběhu reakce může způsobovat také chemická heterogenita složek obsažených v polyolové směsi jak z důvodů heterogenity původního panenského polyolu, tak z důvodů rozkladu PUR pěny. Podle těchto zjištění a porovnání s pracemi [56] a [57] měla větší vliv na průběh kinetických experimentů heterogenita rozkladného činidla.

### 3.3.3 Charakterizace PUR sítí

Některé z připravených sítí byly charakterizovány obsahem solu a gelu, aby bylo možné utvořit si alespoň základní představu o nesít'ovaných strukturách v rámci PUR. Charakterizována byla PUR síť RepOA-C8 a RybOB2-C5, které byly připraveny podle receptury RepOA-C7, resp. RybOB2-C4, uvedené v kapitole 3.3.2. Reakce probíhaly za pokojové teploty stejně jako vytvrzování materiálu. Podle vzorce V byl vypočítán hmotnostní podíl složky, která není zapojena v síti (obsah solu). Množství solu bylo 26,5 % hm

u RepOA-C8, resp. 29,9 % hm u RybOB2-C5. S ohledem na komerčně dostupné materiály se jedná o velice vysoký podíl.

Další charakteristikou PUR sítě je koncentrace elasticky aktivních řetězců sítě (EANC), a rovnovážný stupeň zbotnění polymeru  $\phi$ . Pro RepOA-C8 a RybOB2-C5 je ukazuje Tabulka č. 15.

Tabulka č. 15: EANC a stupeň zbotnění vzorků RepOA-C8 a RybOB2-C5

Vzorek	EANC [mol.cm <sup>-3</sup> ]	Stupeň zbotnění
RepOA-C8	$1,65 \cdot 10^{-4}$	0,238
RybOB2-C5	$2,83 \cdot 10^{-4}$	0,282

Hodnoty EANC pro oba kompaktní PUR materiály jsou velice nízké a jedná se tedy o řídkou síť. To může být způsobeno nízkou funkčností polyolu, resp. velkým množstvím částic, které mají ve struktuře pouze jednu hydroxylovou skupinu. Tyto skupiny se během polymerace naváží na vznikající polymerní síť a ta je tím zakončena. Další příčinou mohou být cyklické struktury, které se do sítě také nezapojí a jsou potom během extrakce uvolněny rozpouštědlem. Hodnotu EANC v polymerní síti také snižuje rozpouštědlo přítomné během polymerace. Tyto materiály byly připraveny s 50 % hm. MEK.

Pro zlepšení parametrů byla připravena další řada materiálů z recyklovaného polyolu na bázi řepkového oleje, tedy RepOA. V těchto kompaktních materiálech byl jako rozpouštědlo testován butylacetát v množství 20% hm směsi a pro testování vlivu většího množství isokyanátové složky na snížení množství solu v systémech byly připraveny tři materiály s pětiprocentním, desetiprocentním a dvacetiprocentním přebytkem NCO skupin oproti stechiometrickému poměru. Polyadiční reakce byla katalyzována pomocí DBTDL v množství 0,005 % hm. Materiály byly nazvány CR1 – CR3. Tabulka č. 16 uvádí jejich základní zjištěné parametry.

Tabulka č. 16: Parametry kompaktních PUR materiálů z recyklovaného polyolu RepOA

Vzorek	Molární poměr NCO:OH	Hustota materiálu [g.cm <sup>-3</sup> ]	$w_{sol}$ [% hm]	$\phi$	$G'_{sw}$ [MPa]	EANC [mol.cm <sup>-3</sup> ]
CR1	1,05:1	1,090	13,4	0,331	0,84	$5,82 \cdot 10^{-4}$
CR2	1,1:1	1,091	11,1	0,360	1,16	$7,78 \cdot 10^{-4}$
CR3	1,2:1	1,096	10,7	0,386	1,28	$8,84 \cdot 10^{-4}$

Při srovnání materiálu CR1, ve kterém byl použit k homogenizaci jako rozpouštědlo butylacetát, s předchozím RepOA-C8, ve kterém byl použit MEK lze říci, že pouze změna rozpouštědla a jeho množství v systému snížila téměř o polovinu množství řetězců nezabudovaných do sítě. Toto snížení obsahu solu vede k celkovému zlepšení mechanických vlastností materiálu.

Porovnání mezi materiály CR1 – CR3 ukazuje vliv množství isokyanátu v reakčním systému s recyklovaným polyolem na výsledné parametry sítě. Obsah nesetřených řetězců se při zvětšení přebytku o 15 % snížil o 2,7 % hm a koncentrace elasticky aktivních řetězců se výrazně zvýšila – o více než 50 %, což se projevilo i nárůstem rovnovážného modulu ( $G'_{sw}$ ).

Na základě těchto experimentů lze tedy předpokládat, že parametry kompaktních materiálů z recyklovaných polyolů lze dále zlepšovat a optimalizovat složením reakčních směsí. Tento předpoklad lze rozšířit i na recyklovaný polyol na bázi rybího oleje, který má podobné složení, jako polyol vzniklý recyklací PUR pomocí polyolu na bázi řepkového oleje.



## 4 Závěr

Bylo dokázáno, že PUR pěnu je možné depolymerovat pomocí ŘO.. Zároveň byly tyto postupy prováděny s již dříve ověřeným RRO. Oba tyto polyoly dokázaly depolymerovat měkkou PUR pěnu za vzniku směsi polyolů. Tyto směsi vzniklé recyklací byly následně charakterizovány. Tyto charakteristiky potvrdily možnost využití recyklátů jako surovin pro další syntézu.

Reakční podmínky rozkladu pomocí RRO vycházejí z již dříve publikovaných podmínek pro rozklad tímto polyolem. Základní podmínky pro depolymeraci pomocí ŘO byly převzaty z rozkladů pomocí ricinového oleje a ty byly dále optimalizovány. Za úspěšný rozklad v tomto případě byl považován takový, jehož nerozpuštěný zbytek byl menší než 1 % z hmotnosti vsázky pěny. U rozkladu ve větším měřítku, jehož cílem bylo získat polyol pro další experimenty, byly potom zvoleny ty podmínky, které optimalizovaly náročnost energetickou (doba rozpouštění) či surovinovou (množství činidla).

Většina experimentů byla prováděna tak, aby výchozí látky či produkty nemusely být dále upravovány a celý proces tak byl co nejméně náročný. Pouze v případě tvorby polyolu s nízkým obsahem vody byla u obou surovin, tedy PUR pěny i polyolu (RRO), provedena procedura sušení.

Dalším cílem práce byla příprava nových PUR materiálů z připravených recyklátů. Tato příprava byla rozdělena na dvě části – na část PUR pěn a na část kompaktních materiálů.

PUR pěny byly připravovány z recyklátů založených na ŘO i RRO. Nejprve byly vytvořeny řady pěn o různých hustotách. Ty byly testovány pro oba polyoly a dvě hodnoty poměrů NCO:OH. Poté byly stanoveny jejich základní parametry a na jejich základě byly vybrány dvě PUR pěny pro mechanické testování.

Z těchto analýz lze potvrdit domněnku, že pro výrobu PUR pěn je vhodný recyklovaný polyol i bez příměsí dalších polyolů. Tyto pěny jsou vzhledem k obsahu hydroxylových skupin recyklátu označeny jako polotvrdé a lze je připravit v různých hustotách. Nejlehčí testované PUR pěny měly hustotu okolo 20 - 25 kg.m<sup>-3</sup>, byly by tak vhodné i pro praktické využití. Při porovnání recyklátů ŘO a RRO má lepší parametry RRO díky vyšší reaktivitě a tím i kratším vypěňovacím časům.

Pro přípravu kompaktních PUR materiálů bylo potřeba kvůli vyšší viskozitě recyklovaných polyolů přidat do směsi vhodné rozpouštědlo. Proto nebyly testy tohoto typu PUR sítě zaměřeny přímo na posouzení vlastností tohoto typu materiálu z hlediska praktického využití, ale jednalo se spíše o studium polyadiční reakce a její kinetiky. Pro

přípravu kompaktního PUR je vhodnější recyklát na bázi ŘO, neboť menší viskozita polyolu a jeho větší homogenita dovolují připravit tyto kompaktní materiály s menším množstvím rozpouštědla.

Posledním cílem v rámci této práce bylo ověření jak depolymerace tak i syntézy nových polymerů pro reálný odpad. K tomuto účelu byl použit RRO a měkká odpadní PUR pěna z autovraku, která byla depolymerizována podle receptury rozkladu modelové pěny. Výsledný recyklát měl podobné vlastnosti jako recykláty modelové, pouze měl nižší obsah hydroxylových skupin, což bylo dáno vlastnostmi rozkládané odpadní PUR pěny. Z tohoto polyolu pak byla připravena řada pěn s podobnými vlastnostmi jako pěny z recyklátů modelové pěny.

Výsledky této práce lze shrnout tak, že polyoly vzniklé degradací PUR pěny za podmínek blízkých klasické glykolýze jsou vhodné pro rozklad reálného PUR odpadu a následné syntézy nových materiálů.

Dosažené výsledky byly tedy příznivé pro další aplikační uplatnění recyklovaných polyolů na bázi přírodních olejů, zejména v oblasti lehčených vodou nadouvaných PUR materiálů, případně po snížení obsahu vody v polyolu na hodnotu kolem 0,1 % hm také pro přípravu prepolymerů pro aerosolové PUR aplikace, např. výplňové pěny.

### Seznam zdrojů:

- [1] Německý patent číslo DE-PS 728.981 (1937) I. G. Farben
- [2] Oertel, G., Pelzner, D. (1993): *Polyurethanes: Harmony between Technology, Economy and Ecology* In Polyurethane Handbook Edited by Günter Oertel, Hanser Publishers, 688 str.;
- [3] David, D. J., Staley, H. B. (1979): *Analytical chemistry of the polyurethanes, Volume XVI, Part III*, Robert E. Krieger Publishing Company, 627 str.;
- [4] Fink, J. K. (2005): *Reactive Polymers Fundamentals and Applications – A Concise Guide to Industrial Polymers, Part 2 - Polyurethanes*, William Andrew Publishing
- [5] Peacock, R. (2009): *The Global Polyurethane Industry 2005 – 2012: Future Prospects in an Uncertain World*, Mezinárodní PUR Konference UTECH2009, Maastricht. Nizozemí, 31. března – 2. dubna, 2009, CD-rom;
- [6] Černá, R. (2009): *Nové možnosti recyklace odpadních polyurethanových pěn*; Univerzita Karlova v Praze; Diplomová práce;
- [7] Vohlídal, J. (1986): *Makromolekulární chemie*, skriptum, Univerzita Karlova v Praze;
- [8] Ryszkowska, J. L., Auguścik, M. (2010): *Biodegradable polyurethane composite scaffolds containing Bioglass® for bone tissue engineering*, Composites Science and Technology, str. 1894 – 1908;
- [9] Diller, W., Gupta, P. (1993): *Raw Materials* In Polyurethane Handbook Edited by Günter Oertel, Hanser Publishers;
- [10] Azapagic, A., Emsley, A., Hamerton, I. (2003): *Polymers, the Environment and Sustainable Development*, John Wiley Et Sons Ltd, 219 str.;
- [11] Juan-Chan Tu, Kiatsimkul, P., Suppes, G. (2007): *Physical properties of water-blown rigid polyurethane foams from vegetable oil-based polyols*, Journal of Applied Polymer Science, str. 453 - 459
- [12] Behr, A., Gomes, J. P. (2010): *The refinement of renewable resources: New important derivatives of fatty acids and glycerol*, European Journal of Lipid Science and Technology, str. 31 – 50;
- [13] Jach, G., Soezer, N., Mueller, A. (2010): *Phytomining of plant enzymes for biotechnological use of fats and oils*, European Journal of Lipid Science and Technology, str. 75 – 86;
- [14] Matsumura, S., Soeda, Y., Toshima, K. (2006): *Perspectives for synthesis and production of polyurethanes and related polymers by enzymes directed toward green and sustainable chemistry*, Applied Microbiology And Biotechnology, str. 12 – 20;

- [15] Zlatnic, A., Petrovic, Z. S., Dušek, K. (2002): *Structure and properties of triolein-based polyurethane network*, *Biomacromolecules*, str. 1048 – 1056;
- [16] Baatz, G. et al (1993): *Polyurethane Flexible Foams* In *Polyurethane Handbook* Edited by Günter Oertel, Hanser Publishers, 688 str.;
- [17] Mutlu, H., Meier, M. A. R. (2010): *Castor oil as a renewable resource for the chemical industry*, *European Journal of Lipid Science and Technology*, str.10 – 30;
- [18] Petrović, Z. S., Cvetković, I. (2010): *Vegetable oil-based triols from hydrofomylated fatty acids and polyurethane elastomers*, *European Journal of Lipid Science and Technology*, str. 97 – 102;
- [19] Hoffmann, J. et al (1993): *Determination of the Composition and Properties of Polyurethanes* In *Polyurethane Handbook* Edited by Günter Oertel, Hanser Publishers, 688 str.
- [20] Höfer, R., Daute, P. (1997): *Oleochemical polyols – A new raw material source for polyurethane coatings and floorings*, *Journal of Coatings Technology*, str. 65 – 72;
- [21] Ionescu, M (2005): *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*, Rapra, Shawbury, 557 str.;
- [22] US patent číslo 5,380,886;
- [23] US patent číslo 6,433,121;
- [24] US patent číslo 6,548,609;
- [25] US patent číslo 6,573,354;
- [26] US patent číslo 6,686,435;
- [27] Delaby, R. T., Sekera, A., Chabrier, P., Pignaniol, P. (1953):  *$\beta$ -Hydroxyalkylurethanes. II. *p*-Nitrobenzoate and *p*-aminobenzoate of  $\beta$ -hydroxyalkylurethanes*, *Bulletin de la Societe Chimique de France*, str. 273 – 275;
- [28] Molero, C., et al (2006): *Recovery of polyols from flexible polyurethane foam by „splitphase“ glycolysis: Glycol influence*. *Polymer Degradation and Stability*, str. 221 – 228;
- [29] Molero, C., et al (2006): *Purification by Liquid Extractions of Recovered Polyols*. *Solvat Extractions and Ion Exchange*, str. 719 – 730
- [30] You, K. K. et al (1998): *Chemical Recycling of Polyurethanes and Applications for the Recyclates*, *Journal of Cellular Plastics*, str. 261 – 271;
- [31] Lee, J. Y., Kim, D. (2000): *Desaminated Glycolysis of Water-Blown Rigid Polyurethane Foams*, *Journal of Applied Polymer Science*, str. 2646 - 2656
- [32] Beneš, H., et al (2011): *Polyurethanes with bio-based and recycled components*, *European Journal of Lipid Science and Technology*;

- [33] Yang Hong, H., Yun G. (2001): *Rigid Polyurethane Foam Prepared from a Rape Seed Oil Based Polyol*, Journal of Applied Polymer Science, str. 591 – 597;
- [34] Suqin Tan, Abraham, T. (2011): *Rigid polyurethane foams from a soybean oil-based polyol*, Polymer, str. 2840 – 2846;
- [35] Zia, K. M., Bhatti H. N., Bhatti, I. A. (2007): *Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review*, Reactive and Functional Polymers, str. 675 – 692;
- [36] Mounanga, P., Gbongbon, W. (2008): *Proportioning and characterization of lightweight concrete mixtures made with rigid polyurethane foam wastes*. Cement and Concrete Composites, str. 806 – 814;
- [37] Nikje, M. M. A., Haghshenas, M., Garmarudi, A. B. (2005): *Preparation and application of glycolysed polyurethane integral skin foams recycle from automotive wastes*, Polymer Bulletin, str. 257 – 265;
- [38] Norma ČSN EN ISO2554:1999 (64 1211) *Plasty – Nenasycené polyesterové pryskyřice – Stanovení hydroxylového čísla*;
- [39] Norma ASTM D 4662-93 *Polyurethanes Raw Materials: Determination of Acid and Alkalinity Numbers of Polyols*;
- [40] Norma ČSN EN ISO 14896:2001 (64 2420) *Plasty – Suroviny pro polyurethany – Stanovení obsahu isokyanátu*;
- [41] Norma D 4672-95 *Polyurethane Raw Materials: Determination of Water Content of Polyols*;
- [42] Chattopadhyay, D. K., Webster, D. C. (2009): *Thermal Stability and flame retardancy of polyurethanes*, PROGRESS IN POLYMER SCIENCE, str. 1068 – 1133;
- [43] Norma ČSN 64 5443 *Tlaková zkouška tvrdých lehčených hmot*
- [44] John, J., Bhattacharya, M. (2002): *Charakterization of Polyurethane Foams from Soybean Oil*, Journal of Applied Polymer Science, str. 3097 – 3107;
- [45] Yeganeh, H., Shamekhi, M. A. (2005): *Novel Polyurethane Insulating Coatings Based on Polyhydroxyl Compounds, Derived from Glycolysed PET and Castor Oil*, Journal of Applied Polymer Science, str. 1222 – 1233;
- [46] Mortley, A., Bonin, H. W. (2007): *Synthesis and properties of radioation modified thermally cured castor oil based polyurethanes*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, str. 98 – 103;
- [47] Moeini, H. R. (2006): *Preparation and Properties of Novel Green Poly(ether-ester urethane)s Insulating Coatings Based on Polyols Derived from Glycolyzed PET, Castor*

- Oil, and Adipic Acid and Blocked Isocyanate*, Journal of Applied Polymer Science, str. 1853 – 1859;
- [48] Cervantes-UC, J. M., Moo Espinosa, J. M. (2009): *TGA/FTIR studies of segmented aliphatic polyurethanes and their nanocomposites prepared with commercial montmorillonites*, Polymer Degradation and Stability, str. 1666 – 1677;
  - [49] Javni, I., Petrović, Z. S. (2000): *Thermal stability of Polyurethanes Based on Vegetable Oils*, Journal of Applied Polymer Science, str. 1723 – 1734
  - [50] Li-Hong, B., Yun-Jun, L. (2006): *Effect of NCO/OH Molar Ratio on the Structure and Properties of Aqueous Polyurethane from Modified Castor Oil*, Iranian Polymer Journal, str. 737 – 746
  - [51] Lligadas, G., Ronda, J. C. (2007): *Polyurethane Networks from Fatty-Acid-Based Aromatic Triols*, Synthesis and Characterization, Biomacromolecules, str. 1858 – 1864;
  - [52] Watando, H., Saya, S. (2006): *Improving chemical recycling rate by reclaiming polyurethane elastomer from polyurethane foam*, Polymer Degradation and Stability, str. 3354 – 3359;
  - [53] Matsumura, S., Soeda, Y. (2005): *Perspectives for synthesis and production of polyurethanes and related polymers by enzymes directed toward green and sustainable chemistry*, Appl Microbiol Biotechnol, str. 12 – 20;
  - [54] Nikje, M. M. A., Haghshenas, M. (2006): *Glycolysis of Waste Polyurethane Integral Skin Foams from Steering Wheel*, Polymer-Plastic Technology and Engineering, str. 569 – 573
  - [55] Vohlídal, J. (2001): *Chemická kinetika*, skriptum, Univerzita Karlova v Praze;
  - [56] Beneš, H. (2006): *Chemical Recycling of Flexible Polyurethane Foam*, disertační práce, VŠCHT
  - [57] Kaushik, A., Singh, P. (2008): *Kinetics of Reaction of Castor Oil Trimethylol Propane Polyol and 4,4' Diphenyl Methane Diisocyanate*, International Journal of Polymeric Materials, str. 815 – 831;

### Seznam zkratek:

A	–	alofanátová skupina
B	–	biuretová skupina
BG	–	fáze bodu gelace
DABCO	–	diazobicyklooktan
DBA	–	dibutylamin
DBTDL	–	dibutylcín dilaurát
DEA	–	diethanolamin
DEG	–	diethylenglykol
DHB	–	kyselina dihydroxybenzoová
DMA	–	dynamicko-mechanická analýza
DMF	–	dimethylformamid
DPG	–	dipropylenglykol
EANC	–	elasticky aktivní konce sítě
FTIR	–	infračervená spektroskopie
GPC	–	gelová permeační chromatografie (gel permeation chromatography)
KR	–	konec růstu
M	–	močovinová skupina (vazba)
MAK	–	methyl-n-amylketon
MALDI	–	Matrix assisted laser desorption/ionization (time of flight mass spectrometry - MALDI-TOF)
MEK	–	methylethylketon
NCO	–	isokyanát
OH	–	hydroxylová skupina
PUR	–	polyurethan/polyurethany
REM	–	rastrovací elektronová mikroskopie
RRO	–	reesterifikovaný rybí olej
SEC	–	rozměrově vylučovací chromatografie (size exclusion chromatography)
TDI	–	toluen-diisokyanát
THF	–	tetrahydrofuran
TGA	–	termogravimetrická analýza
U	–	urethanová skupina (vazba)
ZP	–	fáze zavadnutí povrchu
ZR	–	fáze začátku růstu

## Seznam tabulek:

Tabulka č. 1: Receptura PUR3S .....	18
Tabulka č. 2: Základní vlastnosti polyolů.....	19
Tabulka č. 3: Receptury experimentálních kompaktních PUR sítí.....	26
Tabulka č. 4: Navážky při přípravě PUR3S .....	30
Tabulka č. 5: Vlastnosti modelových pěn PUR3S.....	31
Tabulka č. 6: Podmínky a výsledky experimentálních rozkladů PUR3S pomocí ŘO .....	32
Tabulka č. 7: Porovnání parametrů rozkladů PUR pěn .....	38
Tabulka č. 8: Porovnání parametrů recyklátů .....	39
Tabulka č. 9: Poměr U a M struktur v PUR pěnách z recyklátů RepOA, RybOA a RybOC a jejich charakteristiky z průběhu TG záznamu .....	45
Tabulka č. 10: Hodnoty napětí při 10% deformaci ( $\sigma_{10d}$ ) u pěn RepOA-VP, RybOA-VP a RybOC-VP měřeného kolmo a podélně na směr růstu pěny .....	49
Tabulka č. 11: Přehled experimentálních kompaktních sítí.....	50
Tabulka č. 12: Experimenty rozpustnosti recyklátů v různých činidlech a parametry výsledných PUR sítí.....	51
Tabulka č. 13: Receptura kompaktního PUR pro studium kinetiky reakce.....	52
Tabulka č. 14: Rychlostní konstanty systémů RepOA-C7 a RybOB2-C4 .....	54
Tabulka č. 15: EANC a stupeň zbotnění vzorků RepOA-C8 a RybOB2-C5 .....	55
Tabulka č. 16: Parametry kompaktních PUR materiálů z recyklovaného polyolu RepOA .....	55



## Seznam obrázků:

Obrázek č. 1: Současné trendy syntézy polyuretanů bez použití isokyanátů .....	12
Obrázek č. 2: Současné trendy v přípravě polyuretanů bez použití isokyanátů .....	13
Obrázek č. 3: Depolymerace PUR sítě pomocí glykolýzního činidla .....	15
Obrázek č. 4: Schéma reakční soustavy.....	20
Obrázek č. 5: Schematické znázornění vypěňovacího procesu: a = čas smísení složek, b = ZR, c = BG, d = KR, e = ZP .....	24
Obrázek č. 6: SEC analýza recyklátu RepOA pomocí RI a UV detektorů.....	33
Obrázek č. 7: Záznam z UV a RI detektoru SEC při rozkladu PUR3S pomocí ŘO (NOP330) .....	33
Obrázek č. 8: Záznam IR spektra polyolu ŘO a recyklátu RepOA.....	34
Obrázek č. 9: Porovnání spekter RRO a RybOA ze SEC – RI a UV detektoru .....	34
Obrázek č. 10: Porovnání RI záznamů při depolymeraci PUR3S pomocí RRO ze vzorků odebraných v 70., 90. a 120. minutě rozkladu.....	35
Obrázek č. 11: Záznam IR spektra polyolu RRO a recyklátu RybOA .....	36
Obrázek č. 12: Záznam UV detektoru ze SEC analýzy rozkladu RybOB.....	37
Obrázek č. 13: Záznam RI detektoru ze SEC analýzy rozkladu RybOB .....	37
Obrázek č. 14: Porovnání časů vypěnění a objemové hmotnosti u pěn připravených z recyklátu RepOA při U:M = 1,0 .....	40
Obrázek č. 15: Porovnání časů vypěnění a objemové hmotnosti u pěn připravených z recyklátu RepOA při U:M = 1,1 .....	40
Obrázek č. 16: Porovnání časů vypěnění a objemové hmotnosti u pěn připravených z recyklátu RybOA při U:M = 1,0 .....	41
Obrázek č. 17: Porovnání časů vypěnění a objemové hmotnosti u pěn připravených z recyklátu RybOA při U:M = 1,1 .....	42
Obrázek č. 18: Porovnání časů vypěnění a objemové hmotnosti u pěn připravených z recyklátu RybOC.....	43
Obrázek č. 19: TG záznamy PUR pěn z recyklátů RepOA a RybOA v dusíkové atmosféře..	44
Obrázek č. 20: Porovnání TG křivek pěn z RepOA, RybOA a RybOC polyolů v dusíkové a vzduchové atmosféře.....	46
Obrázek č. 21: REM-snímek pěny RepOA-P8: A) kolmo na směr růstu, B) podélně se směrem růstu (na obrázku vodorovně) .....	47
Obrázek č. 22: Porovnání buněčné struktury těžkých (P5) a lehkých (P8) pěn a rozdílů mezi pěnami z polyolů RepOA a RybOA, pomocí REM: A)RepOA-P5, B) RybOA-P5, C) RepOA-P8, D) RybOA-P8 .....	48

Obrázek č. 23: Porovnání vzorku experimentální pěny (A) a vzorku z velkého bloku (B) připraveného na základě stejné receptury pomocí REM: A) RepOA-P4, B) RepOA-VP48	
Obrázek č. 24: Porovnání struktury PUR pěn z recyklátu modelové a reálné pěny, pomocí REM: A) RybOA-VP, B) RybOC-VP .....	49
Obrázek č. 25: Řada kompaktních PUR: A) CP5, B) CP7, C) CP9 .....	51
Obrázek č. 26: IR spektrum reakčního systému RepOA-C7 v různých stádiích reakce .....	52
Obrázek č. 27 : Konverze NCO skupin v závislosti na čase reakce pro reakční systém RepOA-C7 a RybOB2-C4 .....	53
Obrázek č. 28: Linearizace kinetiky druhého řádu reakcí RepOA-C7 a RybOA-C4.....	53

**Seznam příloh:**

Příloha č. 1: Složení PUR pěn z recyklátů RepOA, RybOA a RepOC

Příloha č. 1: Složení PUR pěn z recyklátů RepOA, RybOA a RepOC

Název	NCO:OH	U:M	Polyol [g]	Isokynát [g]	Voda [g]	DABCO/DBTDL. [g]
RepOA-P1	1	2	10	8,158	0,284	0,0039/0,0252
RepOA-P2	1	1	10	12,725	0,570	0,0047/0,0073
RepOA-P3	1	0,7	10	15,846	0,834	0,0054/0,0079
RepOA-P4	1	0,5	10	19,561	1,134	0,0065/0,0177
RepOA-P5	1,1	2	10	8,819	0,303	0,0045/0,0052
RepOA-P6	1,1	1	10	13,619	0,580	0,0057/0,0047
RepOA-P7	1,1	0,7	10	17,500	0,801	0,0069/0,0055
RepOA-P8	1,1	0,5	10	22,711	0,963	0,0078/0,0067
RybOA-P1	1	2	10	8,437	0,283	0,0052/0,0045
RybOA-P2	1	1	10	12,268	0,592	0,0052/0,0070
RybOA-P3	1	0,7	10	15,872	0,817	0,0092/0,0072
RybOA-P4	1	0,5	10	20,585	1,126	0,0101/0,0059
RybOA-P5	1,1	2	10	8,557	0,279	0,0048/0,0033
RybOA-P6	1,1	1	10	13,775	0,559	0,0045/0,0060
RybOA-P7	1,1	0,7	10	17,582	0,809	0,0069/0,0067
RybOA-P8	1,1	0,5	10	21,829	1,124	0,0096/0,0103
RybOC-P3	1	0,7	10	13,780	0,693	0,0053/0,0084
RybOC-P4	1	0,5	10	18,114	0,976	0,0080/0,0146
RybOC-P7	1,1	0,7	10	15,132	0,695	0,0091/0,0162
RybOC-P8	1,1	0,5	10	19,613	0,972	0,0096/0,0194